FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

144. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 144 — **Inhaltsverzeichnis.** — Heft 5

Originalabhandlungen.

Seite

Grewe, R., Ein neuer Verbrennungsofen für die Elementaranalyse. Mit 2 Textabbildungen 321

Samuelson, O., E. Sjöström und **St. Forsblom,** Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie XXVIII. Bestimmung der Alkalimetalle neben Magnesium, Calcium und anderen Metallen. Mit 1 Textabbildung 323

Suseela, B., Die Bestimmung von Vanadium mit Hilfe von seleniger Säure 329

Hartmann, H., und **G. Ströhl,** Sauerstoffbestimmung in Zink, Cadmium und Blei. Mit 4 Textabbildungen 332

Gottschalk, G., Eine automatische Trennsäule für die analytische Praxis. Mit 3 Textabbildungen 342

Musil, A., und **R. Pietsch,** Die Fällung von Wismut mit Arsanilsäure . . . 347

Musil, A., und **M. Theis,** Die komplexometrische Bestimmung des Eisens mit Chromazurol S als Indicator 351

Pietsch, R., Ein Beitrag zur Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen 353

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.

Ein neuer Verbrennungsofen für die Elementaranalyse.

Von
RUDOLF GREWE.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. Oktober 1954.)

In mehrjähriger Versuchsarbeit wurde ein Verbrennungsofen für die Elementaranalyse entwickelt, der durch folgende Neuerungen gekennzeichnet ist:

1. Er ist ein Zwillingsofen, mit dem gleichzeitig 2 Analysen ausgeführt werden können. Da diese nicht mehr Zeit in Anspruch nehmen wie vormals eine, verringert sich die Zeit für eine Analyse um die Hälfte.

2. Der Ofen hat keinen beweglichen Brenner, sondern die gesamte Strecke des Verbrennungsraumes wird gleichzeitig in mehreren Stufen aufgeheizt. Dadurch entfällt jeder komplizierte Transportmechanismus für den Brenner.

3. Es werden zum Durchsaugen des Sauerstoffs, bzw. Luft oder CO_2, weder MARIOTTEsche Flaschen noch Wasserstrahlpumpen benötigt. Die Langbrenner sind mit elektrischen Membranpumpen gekoppelt, die einen konstanten Gasstrom fördern. Die Pumpen treten beim Einschalten der Langbrenner automatisch in Tätigkeit.

4. Die Form der Absorptionsgefäße wurde so gewählt, daß diese nicht mit den Händen berührt werden müssen; sie können bequem mit einer Klammer gefaßt werden. Die Gefäße passen auf jede Mikrowaage und brauchen nicht gewischt zu werden.

5. Die Verbrennungsrohre bestehen im Kurzbrennerteil aus Spezialporzellan, stellen sich billiger als Quarzrohre und können genau wie diese bei hohen Verbrennungstemperaturen benutzt werden.

6. Alle Verbindungen sind mit Normalschliffen NS 7 hergestellt*.

Beschreibung des Verbrennungsofens.

Die Verbrennungsrohre liegen dicht beieinander in elektrisch beheizten Steatitröhren, von denen jede in drei Temperaturbereiche unterteilt ist:

a) den eigentlichen 10 cm langen Verbrennungsraum, b) den 30 cm langen Langbrennerraum, c) den 5 cm langen Bleidioxydofen.

Wenn zum Zurückhalten des Stickoxyds nicht Bleidioxyd, sondern konzentrierte Schwefelsäure dienen soll, werden die Enden der Verbrennungsrohre nicht mit Bleidioxyd, sondern mit Silberwolle gefüllt.

* Der neue Verbrennungsofen wird bereits von der Firma W. Kauhausen in Berlin-Lichterfelde serienmäßig hergestellt.

Zum Regeln der Verbrennungstemperatur dient ein Dreistufenschalter. Bei der ersten Stufe steigt die Temperatur des Verbrennungsraumes auf etwa 200° C, bei der zweiten auf etwa 700° C und bei der dritten auf 900—1000° C. Die Langbrenner können wahlweise auf etwa 500° C oder 850° C geschaltet werden. Die Temperatur von 850° C ermöglicht ein Arbeiten mit Quarzwolle als Katalysator.

Die elektrische Regulierung des Gasstromes besorgt eine in die Apparatur eingebaute Membranpumpe (Wechselstrom, 50 Perioden). Diese Pumpe ist jeweils mit dem letzten Absorptionsgefäß verbunden und saugt den konstant bleibenden Gasstrom aus einem Gummibeutel durch die Verbrennungsrohre. Der Gummibeutel befindet sich zwischen dem Nadelventil der Gasflasche und dem Trockengefäß.

Die eigentlichen Verbrennungsröhren sind aus zwei Teilen zusammengesetzt (Abb. 1): Der im Langbrenner liegende Teil (500° C) besteht aus Supremaxglas, an

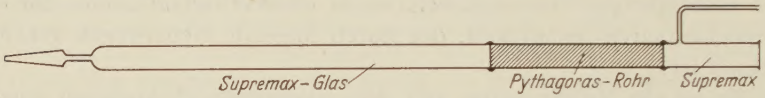


Abb. 1. Verbrennungsrohr für Temperaturen des Langbrenners unter 600° C.

das ein 15 cm langes Stück eines Pythagorasrohres angeschmolzen ist, welches im eigentlichen Verbrennungsraum liegt. Daran schließt sich wieder ein 5 cm langes Supremaxrohr mit Bajonettansatz zum Durchleiten von Gas an.

Das Pythagorasrohr hat gegenüber Quarz den Vorteil, daß es eine praktisch unbegrenzte Zahl von Analysen aushält, auch wenn über eine längere Zeitdauer schwer verbrennbare Substanzen analysiert werden. Das von Zeit zu Zeit verbrauchte Supremaxglas im Langbrenner kann jeweils abgebrochen und ein neues angesetzt werden. Dieses Verfahren ist außerdem billiger als der Betrieb mit Verbrennungsröhren aus Quarz.

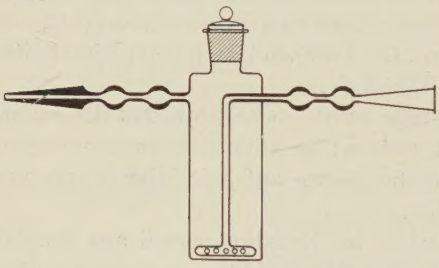


Abb. 2. Absorptionsgefäß, Inhalt ungefähr 6 ml für Mikro-, 25 ml für Halbmikroanalyse.

Die neue Form der Absorptionsgefäße (Abb. 2) hat sich als äußerst praktisch erwiesen. Die Gefäße haben folgende Vorteile: Sie passen auf jede Mikrowaage, können bequem mit einer Kunststoffklammer gefaßt und damit getragen werden. Dadurch daß sie nicht mehr mit den Fingern berührt werden, entfällt das Wischen mit einem Lederlappen. Dieses Wischen bewirkt ein elektrisches Aufladen der Glaswände der Absorptionsgefäße; die Folge davon ist ein noch stärkeres Niederschlagen von Staubteilchen aus der Luft auf die Absorptionsgefäße.

Mit dem Mikroverbrennungsofen lassen sich auch Halbmikrobestimmungen ausführen; dazu werden die Mikroverbrennungsrohre gegen Halbmikrorohre ausgetauscht und entsprechend größere Absorptionsgefäße vorgeschaltet.

Chem. Ing. R. Grewe, Berlin-Dahlem, Thielallee 69.

Aus dem Institut für Technische Chemie,
Chalmers Technische Hochschule, Göteborg (Schweden).

Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie XXVIII*.

Bestimmung der Alkalimetalle neben Magnesium, Calcium und anderen Metallen.

Von
OLOF SAMUELSON, EERO SJÖSTRÖM und STIG FORSBLOM.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 15. Oktober 1954.)

In einer früheren Arbeit[5] wurde eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Alkalimetalle in Gegenwart von Vanadin(IV), Eisen(III), Kupfer(II), Nickel(II) und Kobalt(II) beschrieben. Die Probelösung wird durch zwei hintereinander geschaltete Austauschersäulen geschickt. In der ersten Säule, gefüllt mit Anionenaustauscher in Citratform, werden die mehrwertigen Metalle als komplexe Anionen gebunden. Die Alkalimetalle gelangen in die andere, mit Hydroxyl-Ionen gesättigte Säule und gehen als Hydroxyde in den Durchlauf. Eine Trennung der Erdalkalien von den oben genannten Metallen ist auch möglich, da Erdalkalien in saurem Milieu vom Citrataustauscher nicht gebunden werden[3].

Eine Trennung der Alkalimetalle von Calcium und Magnesium ist in einer Arbeit von SAMUELSON und SJÖSTRÖM[6] beschrieben worden. Hier wird als Komplexaustauscher ein mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) gesättigter Anionenaustauscher verwendet. In alkoholischer Lösung werden Calcium und Magnesium sehr fest vom Austauscher gebunden. Die Alkalien dagegen gelangen in den Durchlauf und lassen sich quantitativ mit dem Lösungsmittel aus der Säule waschen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, eine Ionenaustauschermethode für die Bestimmung der Alkalimetalle in Gegenwart von Calcium und Magnesium neben einer Reihe anderer Metalle wie Vanadin(IV), Eisen(III), Aluminium(III), Kupfer(II), Nickel(II), Kobalt(II), Mangan(II) und Zink(II) zu entwickeln. Dies ist nun durch eine Erweiterung der EDTA-Methode[6] gelungen. Zur Analyse werden wie bei den oben erwähnten Methoden zwei Säulen benötigt.

* Eine Zusammenfassung der früheren Arbeiten befindet sich in O. SAMUELSON, „Ion Exchangers in Analytical Chemistry", Stockholm: Almqvist & Wiksell, 1952, und New York: Wiley & Sons, 1953.

Die erste Säule besteht aus zwei Schichten, von denen die obere mit EDTA- und Acetat-Ionen und die untere mit Oxalat-Ionen gesättigt ist. Trotzdem Eisen- und Aluminium-Ionen sehr starke Komplexe mit EDTA bilden, laufen sie unter Umständen durch die EDTA-Schicht. Sie werden aber quantitativ von der Oxalatschicht zurückgehalten. Die andere, hinter dem Komplexaustauscher geschaltete Säule ist wie üblich mit Hydroxyl-Ionen gesättigt. Die Alkalimetalle laufen durch die beiden Säulen und gelangen als Hydroxyde in den Durchlauf, wo sie sich titrimetrisch bestimmen lassen. Die ganze Analyse dauert 3 Std und gibt eine Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,3%.

Der Anionenaustauscher.

Als Austauscherharz diente ein stark basischer Anionenaustauscher, Dowex 2, (Dow Chemical Co.). Der Austauscher wurde in üblicher Weise behandelt[2]. Eine Korngröße von 0,3—0,4 mm gelangte zur Anwendung. Die Überführung des vom Anfang mit Chlorid-Ionen gesättigten Austauschers in andere Formen wurde in folgender Weise durchgeführt:

Hydroxylform: Der Austauscher wurde mit m NaOH-Lösung ausgerührt und die Mischung nachher in eine große Säule eingeführt und so lange mit m Natronlauge behandelt, bis der Durchlauf chloridfrei war. Die Säule wurde mit Wasser bis zu neutraler Reaktion gewaschen. Das Wasser war bei allen Arbeitsgängen einfach destilliert und nachher durch einen Kationenaustauscher in H^+-Form gereinigt[2]. Der Ionenaustauscher in der freien Basenform ist nicht vollkommen beständig, sondern spaltet nach längerer Zeit alkalische Bestandteile ab. Deswegen wurde der Austauscher kurz vor dem Versuch mit 50%igem Alkohol gewaschen.

Oxalatform: 100 ml Austauscher in Hydroxylform wurde mit 7 g Oxalsäure $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ und etwa 100 ml Wasser versetzt. Die Mischung wurde etwa 15 min umgerührt, die Lösung dekantiert und der Austauscher dreimal mit Wasser durch Dekantieren gewaschen.

Acetatform: Der Austauscher wurde in einer Säule mit 1,5 m Natriumacetatlösung behandelt, bis die Chlorid-Ionen verdrängt waren, und wurde nachher mit Wasser gewaschen.

EDTA-Form: 100 ml Austauscher in Acetatform wurden in einer Säule mit 500 ml 0,2 m EDTA-Lösung (Dinatriumsalz der Säure) gesättigt und mit 1500 ml Wasser gewaschen.

Durchführung der Versuche.

Die Apparatur bestand aus zwei Säulen vom Standardtypus (vgl. Abb. 1). In der ersten Säule befanden sich zwei Schichten, eine obere, die sich aus einer Mischung von gleichen Teilen Austauscherharz in EDTA- und Acetatform zusammensetzte, und eine untere, mit Oxalat-Ionen gesättigte (11 $\times$ 50 mm). Am Anfang der Analyse war diese Säule nur mit einem Drittel des gemischten Austauschers (EDTA + Ac) gefüllt (11 $\times$ 70 mm), während der Rest (etwa 13 ml) in einem über der Säule befindlichen Trichter zurückgehalten wurde. Die zweite Säule enthielt Austauscherharz in OH^--Form (9 $\times$ 200 mm).

Die Probelösungen wurden durch Auflösung der entsprechenden Chloride in Wasser erhalten mit Ausnahme der Vanadinlösung, die als Sulfat vorlag. Die Probelösungen wurden in den Trichter pipettiert und mit einem Glasstab umgerührt (etwa 5 min), wobei die Farbe der Lösungen abnahm. Danach wurde Alkohol bis zu einem Gehalt von 50% (Vol.) zugegeben und das Umrühren fortgesetzt. Es

zeigte sich, daß eine Fällung auftritt, wenn gleich im Anfang in alkoholischer Lösung gearbeitet wurde. Nachdem die Gasblasen verschwunden waren (etwa 15 min), die bekanntlich immer beim Mischen von Alkohol und Wasser auftreten, wurde der Quetschhahn geöffnet und das Austauscherharz mit der Lösung in die obere Säule eingeführt. Nachdem die Säulen mit etwa 150 ml 50%igem Alkohol gewaschen worden waren, wurde das Natriumhydroxyd im Durchlauf bestimmt.

Weil die Analyse relativ lange dauerte, wodurch man Absorption von CO_2 der Luft riskierte, wurde der Durchlauf in einer bekannten Menge 0,1 m Salzsäure aufgenommen und nachher mit 0,1 m Natriumhydroxydlösung gegen Methylrot zurücktitriert. Zur Titerstellung der verwendeten Salzsäure wurde eine bestimmte Menge Kaliumchlorid in Wasser gelöst, durch den Austauscher in OH^--Form geschickt[4] und dieser danach mit 50%igem Alkohol gewaschen. Um die größte Genauigkeit zu erzielen, wurde eine mit einem Siliconpräparat behandelte Pipette sowohl für die Probelösungen als auch für die Säure verwendet. Die Durchlaufgeschwindigkeit während des Versuches war durchschnittlich 1 ml/min. Bei verschiedenen Versuchen waren Variationen zwischen 0,8 und 1,4 ml/min vorhanden.

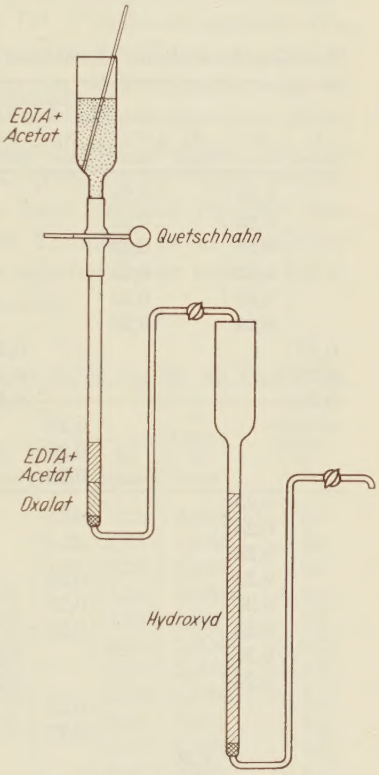


Abb. 1. Austauschvorrichtung.

Es ist zweckmäßig, das Austauscherharz von mehreren Versuchen in einer größeren Säule zu sammeln und gemeinsam zu regenerieren. Der OH^--Austauscher wurde mit Natriumhydroxyd regeneriert. Der Komplexonaustauscher wurde zuerst mit 3,5 m Salzsäure behandelt, wobei das in verdünnterer Säure nicht lösliche EDTA verdrängt wurde. Da die Kationen, besonders Eisen, sich mit starker Säure nur unvollständig eluieren lassen, wurde zuletzt mit m Salzsäure regeneriert[1].

Es muß bemerkt werden, daß das hier beschriebene Verfahren in verschiedenen Einzelheiten von der früher beschriebenen Methode über die Bestimmung der Alkalimetalle in Gegenwart von Erdalkalien abweicht[6]. Die meisten Änderungen sind deswegen durchgeführt worden, weil die bei der vorliegenden Arbeit durchgeprobten Systeme beim einfachen Säulenverfahren Fällungen ergeben haben. Auch beim Mischen der Probelösungen mit dem Austauscher wurden bei bestimmten Ionen (z. B. Eisen und Aluminium) Ausfällungen erhalten, wenn gleich am Anfang in alkoholischer Lösung gearbeitet wurde. Mit der oben beschriebenen Methode wurde keine Ausfällung beobachtet, vorausgesetzt, daß die Menge an Austauscherharz in der ersten Stufe nicht zu klein war. Die Herabsetzung der Alkoholkonzentration auf 50% im Gegensatz zu 60%, wie in der vorherigen Arbeit, ist deswegen durchgeführt worden, weil bei einer niedrigeren Alkoholkonzentration Trübungen leichter zu vermeiden sind.

Als Grund für die Verwendung eines Austauschers in Oxalatform neben der EDTA-Form wurde oben angeführt, daß die letztgenannte Form für

die Aufnahme von Eisen und Aluminium ungeeignet ist. Es sei aber nicht unerwähnt, daß bei manchen Versuchen Eisen und Aluminium sowohl von der EDTA- als auch von der Oxalatform des Austauschers

Tabelle 1.

Trennung des Kaliums (2,000 mmol) von V, Fe, Al, Cu, Ni, Co, Mn, Zn, Ca *und* Mg.

Eingeführt										Gefunden K mmol	Relativer Fehler %
V mmol	Fe mmol	Al mmol	Cu mmol	Ni mmol	Co mmol	Mn mmol	Zn mmol	Ca mmol	Mg mmol		
	0,25		0,25				0,25			1,997	— 0,2
	0,25		0,25				0,25			1,999	— 0,1
	0,25		0,25				0,25			1,995	— 0,3
	0,25		0,25			0,25				1,993	— 0,4
	0,25		0,25			0,25				1,998	— 0,1
	0,25		0,25			0,25				1,996	— 0,2
0,25					0,25				0,25	2,002	+ 0,1
0,25					0,25				0,25	1,998	— 0,1
0,25					0,25				0,25	2,005	+ 0,3
				0,25			0,25	0,25		2,003	+ 0,2
				0,25			0,25	0,25		1,997	— 0,2
				0,25			0,25	0,25		1,995	— 0,3
	0,25						0,25	0,25		1,997	— 0,2
	0,25						0,25	0,25		1,993	— 0,4
	0,25						0,25	0,25		1,999	— 0,1
	0,25			0,25				0,25		2,000	± 0,0
	0,25			0,25				0,25		1,989	— 0,6
	0,25			0,25				0,25		1,995	— 0,3
	0,25				0,25			0,25		1,995	— 0,3
	0,25				0,25			0,25		1,994	— 0,3
				0,25		0,25		0,25		1,991	— 0,5
				0,25		0,25		0,25		2,001	+ 0,1
		0,50						0,50		1,997	— 0,2
		0,50						0,50		2,000	± 0,0
		0,50						0,50		1,998	— 0,1
0,25		0,25					0,25			1,994	— 0,3
0,25		0,25					0,25			2,001	+ 0,1
0,25		0,25					0,25			1,997	— 0,2
0,25		0,25				0,25				1,998	— 0,1
0,25		0,25				0,25				1,999	— 0,1
0,25		0,25				0,25				2,002	+ 0,1
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	1,999	— 0,1
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	1,993	— 0,4

aufgenommen wurde, wogegen bei anderen Versuchen eine quantitative Aufnahme schon vom erstgenannten Austauscher beobachtet werden konnte. Um unter allen Umständen eine quantitative Aufnahme zu gewährleisten, ist es empfehlenswert, die erste Säule sowohl in EDTA- als auch in Oxalatform zu verwenden.

Ergebnisse.

In der ersten Versuchsreihe wurde die Bestimmung von Kalium in Gegenwart von Vanadin(IV), Eisen(III), Aluminium(III), Kupfer(II), Nickel(II), Kobalt(II), Mangan(II), Zink(II), Calcium(II) und Magnesium(II) untersucht. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, kann eine quantitative Trennung erreicht werden. Der maximale relative Fehler bei der Kaliumbestimmung ist 0,6%. Bei anderen Versuchen wurde der Durchlauf von der ersten Säule untersucht. Nur Spuren ($< 0{,}1\%$ der eingeführten Mengen) von den zweiwertigen oder dreiwertigen Metallen konnten nachgewiesen werden.

Mit derselben Genauigkeit wie Kalium kann Natrium von den oben genannten Metallen getrennt werden. Die Trennung ist in sämtlichen Versuchen quantitativ und der maximale relative Fehler beträgt 0,4%. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Trennung des Natriums (2,000 mmol) von V, Fe, Al, Cu, Ni, Co, Mn, Zn, Ca *und* Mg.

Eingeführt										Gefunden Na mmol	Relativer Fehler %
V mmol	Fe mmol	Al mmol	Cu mmol	Ni mmol	Co mmol	Mn mmol	Zn mmol	Ca mmol	Mg mmol		
			0,25					0,25	0,25	2,002	+ 0,1
			0,25					0,25	0,25	1,998	— 0,1
			0,25					0,25	0,25	1,998	— 0,1
		0,25					0,25		0,25	2,000	± 0,0
		0,25					0,25		0,25	1,999	— 0,1
		0,25					0,25		0,25	2,004	+ 0,2
						0,25	0,25		0,25	2,003	+ 0,2
						0,25	0,25		0,25	1,998	— 0,1
						0,25	0,25		0,25	2,001	+ 0,1
		0,25				0,25			0,25	1,996	— 0,2
		0,25				0,25			0,25	1,994	— 0,3
		0,25				0,25			0,25	2,001	+ 0,1
0,25				0,25					0,25	1,998	— 0,1
0,25				0,25					0,25	2,003	+ 0,2
0,25				0,25					0,25	1,994	— 0,3
		0,50							0,50	1,994	— 0,3
		0,50							0,50	1,999	— 0,1
		0,50							0,50	1,996	— 0,2
				0,25		0,25		0,25		1,996	— 0,2
	0,25					0,25		0,25		2,002	+ 0,1
	0,25					0,25		0,25		2,002	+ 0,1
	0,25					0,25		0,25		2,000	± 0,0
	0,25				0,25		0,25			1,998	— 0,1
	0,25				0,25		0,25			2,004	+ 0,2
	0,25				0,25		0,25			2,002	+ 0,1
	0,25				0,25	0,25				1,993	— 0,4
	0,25				0,25	0,25				1,998	— 0,1
	0,25				0,25	0,25				1,997	— 0,2

Durch eine besondere Versuchsreihe wurde untersucht, ob eine quantitative Bestimmung von Kalium auch bei Anwesenheit freier Säure in der Probelösung möglich ist. Die Resultate, welche in Tab. 3 zusammengestellt sind, zeigen, daß ein mäßiger Zusatz von Salzsäure bei der Bestimmung nicht stört. Bei höheren Säuremengen wurden fehlerhafte

Tabelle 3.

Trennung des Kaliums (2,000 mmol) von Fe, Co *und* Mg *in Gegenwart von Salzsäure.*

Eingeführt				Gefunden K mmol	Relativer Fehler %
Fe mmol	Co mmol	Mg mmol	HCl mmol		
0,25	0,25	0,25	0,50	2,000	± 0,0
0,50		0,50	0,50	1,994	— 0,3
0,25	0,25	0,25	1,00	2,005	+ 0,3
0,50		0,50	1,00	2,003	+ 0,2
0,25	0,25	0,25	1,50	2,001	+ 0,1
0,50		0,50	1,50	1,993	— 0,4
0,25	0,25	0,25	2,00	2,003	+ 0,2
0,25	0,25	0,25	2,50	1,997	— 0,2
0,25	0,25	0,25	3,00	2,008	+ 0,4
0,25	0,25	0,25	3,50	1,999	— 0,1
0,50		0,50	4,00	1,969	— 1,6
0,50		0,50	6,00	1,262	— 36,9
0,50		0,50	8,00	1,152	— 42,4

Werte erhalten. Innerhalb gewisser Grenzen können die Fehler, die bei einer Erhöhung der Säurekonzentration auftreten, durch eine Vergrößerung der Schichthöhe eliminiert werden. Es ist aber ratsam, bei möglichst niedriger Säurekonzentration zu arbeiten.

Wir danken Statens Tekniska Forskningsråd für die Bereitstellung von Mitteln.

Literatur.

[1] Kraus, K. A., and G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **72**, 5792 (1950). — [2] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Stockholm: Almqvist & Wiksell 1952; New York: Wiley & Sons 1953. — [3] Samuelson, O., L. Lundén und K. Schramm: Diese Z. **140**, 330 (1953). — [4] Samuelson, O., und K. Schramm: Svensk kem. Tidskr. **63**, 307 (1951). — [5] Samuelson, O., und K. Schramm: Z. Elektrochem. **57**, 207 (1953). — [6] Samuelson, O., und E. Sjöström: Im Druck.

Prof. Dr. O. Samuelson, Göteborg, Gibraltargatan 5 A (Schweden).

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Die Bestimmung von Vanadium mit Hilfe von seleniger Säure.

Von

B. Suseela.

(Eingegangen am 4. November 1954.)

Die Bestimmung von Vanadium beruht im allgemeinen auf der Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_4 und dessen Reoxydation durch eine Standardkaliumpermanganatlösung[3, 5, 6]. Furman[4] fand zuerst, daß Vanadinsäure mit Eisen(II)-sulfatlösung unter Verwendung von Diphenylamin als Indicator titriert werden kann. Nach Browning[1] wird $V^{(IV)}$ durch Jod in neutralem oder alkalischem Medium vollständig oxydiert, während umgekehrt Vanadat in saurer Lösung durch Kaliumjodid quantitativ in die vierwertige Stufe übergeführt wird.

Vanadinsäure, H_3VO_4, bildet wenig lösliche Salze mit Hg^+- und Ag^+-Ionen[11], die für die gravimetrische Bestimmung der Vanadinsäure benutzt werden. Prandtl u. Mitarb.[7–9] untersuchten die Einwirkung von seleniger Säure auf V_2O_5 oder Vanadate und erhielten komplexe Selenitovanadinsäuren oder Selenitovanadate von wechselnder Zusammensetzung.

Die Selenite der Schwermetalle wie Zirkonium[10] und Thorium[2] sind gut bekannt und quantitativ untersucht worden. Man findet jedoch wenig Angaben in der Literatur über die Bildung von Vanadylseleniten. Bei Zusatz von seleniger Säure zu einer wäßrigen Lösung von Vanadylsulfat in Gegenwart von Ammoniumacetat, erhält man einen grauweißen Niederschlag von Vanadylselenit. Es war deshalb von Interesse, die Zusammensetzung der Verbindung zu untersuchen und außerdem festzustellen, ob diese Reaktion für die quantitative Fällung des Vanadyl-Ions möglich sein könnte. In dieser Arbeit wird eine einfache volumetrische Methode für die Bestimmung von Vanadin mit seleniger Säure beschrieben.

Versuchsteil.

Eine wäßrige Lösung von Vanadylsulfat bekannten Gehaltes wurde aus Vanadylsulfat (Merck, extra rein) hergestellt. Der Vanadingehalt wurde mit Hilfe der bekannten Permanganatmethode[12] bestimmt. Eine annähernd 0,1 n selenige Säure wurde durch Auflösen des Merckschen Präparates gewonnen. Sie wurde jodometrisch mit Thiosulfatlösung eingestellt. Für die Vanadinbestimmung wurde folgende Methode verwendet:

Ein aliquoter Teil der Vanadylsulfatlösung wurde mit einem gemessenen Überschuß von seleniger Säure versetzt, worauf man soviel Alkohol hinzusetzte, daß der Gesamtgehalt der Lösung daran etwa 50% betrug. Dann ließ man eine 5%ige Lösung von Ammoniumacetat unter konstantem Rühren aus einer Bürette zulaufen,

so daß sich der p_H-Wert der Lösung auf 4—4,5 einstellte. Man ließ den Niederschlag von Vanadylselenit absitzen: er wurde dann durch Whatman-Papier Nr. 42 filtriert und mit absolutem Alkohol gewaschen, bis er frei war von der überschüssigen selenigen Säure. Der Niederschlag wurde in konzentrierter Salzsäure aufgelöst, in einem Meßkolben auf 250 ml verdünnt, worauf man 50 ml abpipettierte und in einer konischen Flasche den Selengehalt jodometrisch mit einer eingestellten Natriumthiosulfatlösung bestimmte. Die Menge an Vanadin wird nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$VOSO_4 + H_2SeO_3 \rightarrow VOSeO_3 + H_2SO_4 \quad (I)$$
$$VOSeO_3 + 2HCl \rightarrow VOCl_2 + H_2SeO_3 \quad (II)$$
$$H_2SeO_3 + 4HJ \rightarrow Se + 2J_2 + 3H_2O \quad (III)$$
$$4Na_2S_2O_3 + 2J_2 \rightarrow 4NaJ + 2Na_2S_4O_6 \quad (IV)$$

1 V ist also 1 H_2SeO_3 oder 4 $Na_2S_2O_3$ äquivalent, 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht demnach 0,001274 g Vanadium.

Eine Auswahl der Ergebnisse ist in Tab. 1 zusammengefaßt. Man erkennt, daß sie sehr gut mit den nach der Permanganatmethode gewonnenen Zahlen übereinstimmen.

Tabelle 1.

Nr.	g Vanadium nach der $KMnO_4$-Methode	g Vanadium nach der Selenit-Methode	Differenz
1	0,007323	0,007328	+ 0,000005
2	0,014960	0,014890	— 0,000070
3	0,016550	0,016480	— 0,000070
4	0,018200	0,018330	+ 0,000130
5	0,018720	0,018670	— 0,000050
6	0,020340	0,020390	+ 0,000050
7	0,040680	0,040570	— 0,000110
8	0,050850	0,050630	— 0,000220
9	0,061020	0,061150	+ 0,000130
10	0,071190	0,071660	+ 0,000470
11	0,081360	0,081200	— 0,000160
12	0,091530	0,092040	+ 0,000510
13	0,101700	0,101900	+ 0,000200

Die genaue Einhaltung des p_H-Wertes ist für die Fällung des Vanadylselenites von Wichtigkeit; er soll zwischen 4 und 4,5 liegen. Dies erreicht man durch Zugabe einer 5%igen Ammoniumacetatlösung. Wenn die Reaktion in rein wäßrigem Medium ausgeführt wird, beobachtet man eine gewisse Neigung des Vanadylselenits zu hydrolysieren. Um dies zu verhindern, setzt man absoluten Alkohol hinzu, so daß der Gesamtgehalt etwa 50% beträgt. Unter diesen Bedingungen erhält man quantitative Resultate. Die Mengen von Ammoniumacetat und seleniger Säure brauchen nicht genau abgemessen zu werden. Die leicht einzuhaltenden Fällungsbedingungen und die Leichtigkeit, mit der selenige Säure jodometrisch bestimmt werden kann, machen den Vorgang zu einer geeigneten Grundlage für eine einfache und doch genaue Bestimmungsmethode des Vanadiums. Wie oben angegeben wurde, verbindet sich 1 g-Atom Vanadium mit 1 Mol H_2SeO_3 (vgl. Gleichung 1). Hieraus kann gefolgert

werden, daß die Verbindung Vanadylselenit die Formel $VO(SeO_3) \cdot xH_2O$ besitzt. Um die Menge des gebundenen Kristallwassers zu bestimmen, wurde die Verbindung durch einen Glasfiltertiegel filtriert, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Aus dem Gewicht des Niederschlages kann man schließen, daß die Verbindung $VOSeO_3 \cdot 3\,H_2O$ ist (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2.

Nr.	g $VO(SeO_3) \cdot 3\,H_2O$ ausgewogen	g $VO(SeO_3) \cdot 3\,H_2O$ berechnet	Differenz
1	0,0725	0,07285	— 0,00035
2	0,0892	0,08865	+ 0,00055
3	0,0997	0,0991	+ 0,0006
4	0,1476	0,1486	— 0,0010
5	0,1971	0,1982	— 0,0011

Weitere Untersuchungen über die Zusammensetzung des Vanadylselenits mit Hilfe von elektrometrischen Methoden sind in Aussicht genommen.

Verf. dankt Prof. S. S. Joshi verbindlich für seine Unterstützung und das freundliche Interesse an dieser Arbeit. Ebenso sei für die Zuerkennung eines Scientific Man Power Committee research scholarship gedankt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Fällung von Vanadylselenit durch Zusatz von H_2SeO_3 zu einer Vanadylsulfatlösung in Gegenwart von Ammoniumacetat untersucht. Unter geeigneten Bedingungen (p_H 4 –4,5) und einem Gesamtgehalt von 50% absolutem Alkohol erfolgt quantitative Fällung eines normalen Selenits von der Formel $VOSeO_3 \cdot 3\,H_2O$. Der Niederschlag wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und die in Freiheit gesetzte selenige Säure jodometrisch bestimmt. Es ist so eine titrimetrische Bestimmung von Vanadium möglich.

Literatur.

[1] Browning, P. E.: Amer. J. Sci. (4) **2**, 185 (1896). — Z. anorg. allg. Chem. **13**, 113 (1896). — [2] Deshmukh, G. S., and L. K. Swamy: Analyt. Chemistry **24**, 218 (1952); vgl. diese Z. **137**, 232 (1952/53). — [3] Edgar, G.: J. Amer. chem. Soc. **38**, 1297 (1916). — [4] Furman, N. H.: Ind. Engng Chem., ind. Edit. **17**, 314 (1925); vgl. diese Z. **71**, 75 (1927). — [5] Hillebrand, W. F.: J. Amer. chem. Soc. **20**, 461 (1898). — [6] Kelley, G. L., and J. B. Conant: J. Amer. chem. Soc. **38**, 341 (1916); vgl. diese Z. **56**, 149 (1917). — [7] Prandtl, W., u. M. Humbert: Z. anorg. allg. Chem. **73**, 223 (1911). — [8] Prandtl, W., u. F. Lustig: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1305 (1905). — [9] Prandtl, W., u. F. Lustig: Z. anorg. allg. Chem. **53**, 393 (1907). — [10] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, S. 562; Longmans, Green and Co., Ltd., London, 1948. — [11] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, S. 555; Longmans, Green and Co., Ltd., London, 1948. — [12] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, S. 396; Longmans, Green and Co., Ltd., London, 1948.

Frau B. Suseela, Dpt. of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.

Sauerstoffbestimmung in Zink, Cadmium und Blei*.

Von

HELMUT HARTMANN und GERHARD STRÖHL.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 9. November 1954.)

Während für die wichtigsten Gebrauchsmetalle seit langem gute Sauerstoffbestimmungsverfahren sowohl für den Gesamtsauerstoff, als auch für den Sauerstoff in einzelnen Bindungsformen bekannt sind[1, 6, 8], bestanden beim Zink große Schwierigkeiten. Die Gründe hierfür sind folgende: Der relativ hohe Dampfdruck des flüssigen Metalls macht eine Bestimmung nach der Heißextraktionsmethode unmöglich. Die hohe Bildungswärme des Zinkoxyds verhindert die Reduktion mit Wasserstoff. Es sind daher in der Literatur nur einige Verfahren beschrieben. Das Rückstandsverfahren[3], welches auf der Vakuumverdampfung des Zinks und der Bestimmung des Rückstandes beruht, ist umständlich und ungenau. Man muß die außer Zinkoxyd verbleibenden Rückstände von diesem abtrennen, und das ist bei den geringen Mengen kaum exakt möglich. Nach russischen Autoren[12] soll die Reduktion des Zinkoxyds mit Wasserstoff in Gegenwart von Kupfer möglich sein. Die Werte liegen zwischen 30 und 50 g Sauerstoff je Tonne Zink. Diese relativ hohen Sauerstoffgehalte, im wesentlichen durch den Zinkoxydgehalt bedingt, müßten bereits metallographisch im Schliffbild zu erkennen sein. Da das jedoch nicht der Fall ist, liegen die Werte sicher zu hoch, wie auch die folgenden Untersuchungen zeigen werden.

H. VON WARTENBERG[15] beschreibt ein Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in Oxyden, das auf der Reaktion mit Schwefeldampf beruht:

$$2\,ZnO + 3/2\,S_2 \rightarrow 2\,ZnS + SO_2.$$

Das Oxyd wird quantitativ in das Sulfid übergeführt und das gebildete Schwefeldioxyd mit Jodlösung titriert. HARTMANN, HOFMANN und SCHULTE-SCHREPPING[7] versuchten, das beschriebene Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in Zink anzuwenden. Es wurden aber stets zu hohe Werte erhalten, da trotz aller Vorsichtsmaßregeln geringe, aber störende Schwefelmengen in die Vorlage mit der eingestellten Jodlösung gelangten. Ein günstigeres Resultat ergab die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff:

$$ZnO + H_2S \xrightarrow{550^\circ} ZnS + H_2O.$$

* Im Auszug vorgetragen auf der Tagung des Fachausschusses Zink der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. in Oker/Harz am 4. 3. 1954.

Das gebildete Wasser wird an Phosphorpentoxyd absorbiert und gravimetrisch bestimmt. Die Werte liegen zwischen 5—8 g/t bei kompaktem Zink. Der relative Fehler beträgt zunächst bis $\pm$ 35%.

Kürzlich erschienen zwei Arbeiten von E. Eberius und W. Kowalski[2] über die Sauerstoffbestimmung in Zinkstaub und Metalloxyden. Die Autoren lösen das Oxyd in einem wasserfreien Eisessig/Chlorwasserstoffgemisch mit 9% gasförmigem Chlorwasserstoff:

$$ZnO + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O.$$

Das gebildete Wasser wird nach K. Fischer[1] bestimmt. Obgleich die thermodynamischen Verhältnisse der Chloridbildung weitaus günstiger sind als bei der Wasserstoffreduktion, ist doch zu berücksichtigen, daß — wie allgemein bei Lösungsverfahren — die Gefahr einer unvollständigen Löslichkeit besteht, wie die Autoren bereits bei einer ganzen Reihe von Oxyden feststellten. Das Verfahren wird aber auch dann nicht anwendbar sein, wenn die außer Wasser entstehenden Reaktionsprodukte ebenfalls mit der relativ empfindlichen Fischer-Lösung reagieren können, wie etwa im Falle des As_2O_3, und ferner bei Sulfiden und Nitriden. Sauerstoffbestimmungen in metallischem Zink lassen sich auf diese Weise nicht durchführen, da die Gehalte in der Größenordnung von nur 10^{-5}% liegen und die Einwaagen etwa 100—150 g betragen müßten, um bestimmbare Mengen an Oxyd zu erhalten.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die beschriebene Schwefelwasserstoffmethode weiter zu entwickeln und ihre Genauigkeit zu erhöhen. Ferner sollte untersucht werden, ob die Methode auch auf die Sauerstoffbestimmung in anderen niedrig schmelzenden Metallen anwendbar ist. Es kamen Cadmium und Blei in Betracht; Cadmium deshalb, weil infolge der großen Flüchtigkeit des Metalles alle anderen Verfahren nicht anwendbar sind. Sauerstoffbestimmungen in Blei sollten versucht werden, um Vergleichswerte mit den Wasserstoffreduktionsverfahren zu haben.

Die Genauigkeit der Methode hängt entscheidend von der Wasserbestimmung ab. Es wurden daher zunächst die Verfahren von Lindner[9] und Nieuwenburg[11] untersucht, die auf der Umsetzung des gebildeten Wassers mit organischen Säurechloriden beruhen. Der dann erhaltene Chlorwasserstoff wird titrimetrisch oder konduktometrisch bestimmt. Beide Verfahren erwiesen sich als ungeeignet, da der Schwefelwasserstoff unter Bildung von Thiosäuren zu Störungen Anlaß gab. Das universelle Verfahren von K. Fischer[1] konnte ebenfalls nicht angewendet werden, da der Schwefelwasserstoff mit der Fischer-Lösung reagiert. Hinzu kommt, daß die Genauigkeit der genannten Verfahren in Anbetracht der geringen Wassermengen nicht mehr ausreicht. So beträgt z. B. die untere Grenze des Wirkungswertes einer Fischer-Lösung für Mikrobestimmungen 1 mg H_2O/ml Lösung, die Gesamtmenge Wasser bei einer

Bestimmung des Sauerstoffs in Zink dagegen nur 0,2—0,4 mg bei einer Einwaage von 100—150 g Metall.

Es erschien jedoch die Wasserbestimmung nach Unterzaucher[14] aussichtsreich. Das Wasser wird hierbei an Bariumchlorid angelagert und der Schwefelwasserstoff mit Stickstoff fortgespült. Anschließend treibt man das Wasser aus dem Bariumchlorid durch Erwärmen aus und setzt es über glühender Kohle nach der Wassergasreaktion: $H_2O + C \xrightarrow{1100°} H_2 + CO$ um. Das Kohlenoxyd macht aus Jodpentoxyd bei 120° C Jod frei. Dieses wird in Natronlauge absorbiert und schließlich nach Leipert[13] bestimmt. Da der Schwefelwasserstoff an Bariumchlorid ebenfalls merklich in Form eines Thiohydrates gebunden wurde und beim Austreiben des Wassers in die Unterzaucher-Apparatur gelangte, mußte er die Wasserbestimmung stören. Daher wurde im weiteren Verlauf der Arbeit das Wasser unmittelbar absorbiert und gravimetrisch bestimmt. Die erforderliche Genauigkeit konnte durch Anwendung mikrochemischer Methoden erreicht werden.

Theoretische Grundlagen.

Als Grundlage des Verfahrens wurden die Reaktionen:

$$MeO + H_2 \rightarrow Me + H_2O$$

und

$$MeO + H_2S \rightarrow MeS + H_2O$$

für Zinkoxyd bereits von Hartmann, Hofmann und Schulte-Schrepping[7] berechnet. Es zeigte sich, daß die Reduktion des Zinkoxyds mit Wasserstoff bei analytisch anwendbaren Temperaturen nicht durchführbar ist. Folgende Werte wurden für die Reaktionsarbeit und die Gleichgewichtskonstante bei $T = 700°$ K erhalten:

$$\mathfrak{A}_{700} = +15960 \text{ cal}$$
$$\lg Kp = -5{,}0.$$

Für die Reaktion $ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$ ergaben sich folgende Werte:

$$\mathfrak{A}_{700} = -17800 \text{ cal}$$
$$\lg Kp = +5{,}6.$$

Es ist ersichtlich, daß die Reduktion mit Wasserstoff nicht zum Ziel führen kann. Erst bei Temperaturen um 1500° K wird $\mathfrak{A}$ negativ. Die Anwendung solch hoher Temperaturen ist jedoch von vornherein wegen der Flüchtigkeit des Zinks ausgeschlossen. Die Werte für die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff lassen dagegen erkennen, daß diese vollständig in dem gewünschten Sinne verläuft. Die thermische Dissoziation des Schwefelwasserstoffs wirkt sich in diesem Temperaturgebiet noch nicht störend aus.

Die gleichen Berechnungen wurden für Cadmium und Blei nach dem zweiten Ulichschen Näherungsverfahren durchgeführt*. Für die Reaktion $CdO + H_2 \rightarrow Cd + H_2O$ wurden folgende Werte erhalten:

$$\mathfrak{A}_{700} = -1220 \text{ cal}$$
$$\lg Kp = +0{,}38.$$

In der gleichen Weise erhält man für die Reaktion $CdO + H_2S \rightarrow CdS + H_2O$:

$$\mathfrak{A}_{700} = -19970 \text{ cal}$$
$$\lg Kp = +6{,}2.$$

Vergleicht man die erhaltenen Werte für die beiden Reaktionen, so ist zu erkennen, daß die Wasserstoffreduktion grundsätzlich möglich ist, jedoch die Gleichgewichtslage bei weitem ungünstiger ist als bei der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff. Zwar nimmt bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auch Kp der Wasserstoffreduktion zu, aber die Anwendung höherer Temperaturen als 900 K ist infolge der starken Flüchtigkeit des Cadmiums ausgeschlossen.

Für die Reaktion $PbO + H_2 \rightarrow Pb + H_2O$ ergeben sich folgende Werte:

$$\mathfrak{A}_{700} = -14010 \text{ cal}$$
$$\lg Kp = +4{,}3$$

Entsprechend ergibt sich für die Reaktion $PbO + H_2S \rightarrow PbS + H_2O$:

$$\mathfrak{A}_{700} = -23340 \text{ cal}$$
$$\lg Kp = +7{,}3.$$

Ein Vergleich der erhaltenen Werte zeigt, daß die Wasserstoffreduktion des Bleioxyds in Übereinstimmung mit der Erfahrung möglich ist. Die gleichen günstigen Verhältnisse sind aber auch für die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff gegeben, wie die entsprechenden Werte zeigen**.

Um zu prüfen, ob der Sauerstoffgehalt der Probe vollständig ermittelt werden konnte, wurden Kontrollversuche angestellt. Diese wurden so durchgeführt, daß nach einer Bestimmung das Absorptionsröhrchen ausgewechselt wurde und unter den gleichen Bedingungen eine Wiederholung des Versuchs stattfand. Da die im zweiten Röhrchen absorbierten Wassermengen in der Größenordnung der Leerwerte lagen, war bewiesen, daß in der Reaktionszeit von 30 min alles Oxyd umgesetzt worden war.

* Die Anwendung des dritten Näherungsverfahrens, welches die Temperaturabhängigkeit von $\Sigma \nu_i cp_i$ berücksichtigt, war nicht möglich, da der Temperaturverlauf von Cp für Cadmiumsulfid und Bleisulfid nicht bekannt ist.

** Über Einzelheiten der thermodynamischen Rechnungen siehe: Mikrosauerstoffbestimmung in Zink, Cadmium und Blei, Diplom-Arbeit G. Ströhl, Techn. Hochschule Braunschweig (1954).

Apparatur und Arbeitsweise.

Abb. 1 stellt die Apparatur dar. Sie besteht aus drei Hauptteilen, und zwar den beiden Gasreinigungsanlagen für Schwefelwasserstoff und Stickstoff und dem Reaktions- und Absorptionsteil. Durch den Dreiwegehahn H_1 sind die drei Teile miteinander verbunden. Die Arbeitsweise ist folgende: Die Metallprobe wird im Reaktionsofen unter strömendem Stickstoff eingeschmolzen und auf die Temperatur von 500° C gebracht. Dann wird 30 min Schwefelwasserstoff übergeleitet und danach 40 min mit Stickstoff gespült, um das entstandene Wasser quantitativ in das Absorptionsröhrchen zu überführen. Dieses wird dann ausgewogen.

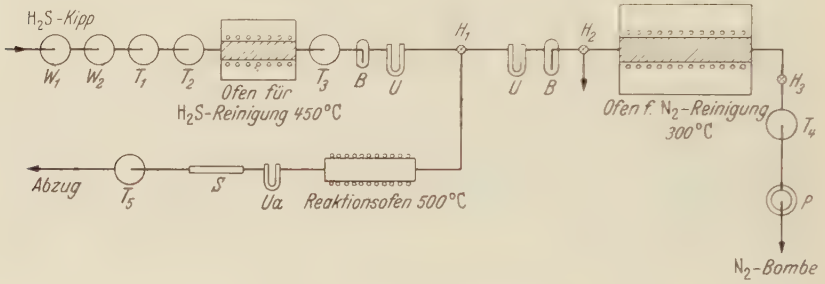


Abb. 1. Schema der Apparatur.
W_1 Waschflasche (H_2O); W_2 Waschflasche (Bariumhydroxyd); T_1, T_4 Trockentürme (Blaugel); T_2, T_3 Trockentürme (P_2O_5); U Trockenrohr (P_2O_5); B Blasenzähler; P Peregl'scher Überdruckregler; T_5 MnO_2-Turm; U_a Absorptionsröhrchen; S Schutzröhrchen gegen Rückdiffusion.

Beschreibung der Apparatur. Es wird Stickstoff als Spülgas und inerte Atmosphäre verwendet. Der Stickstoff wird einer Stahlflasche entnommen und gelangt über ein Feineinstellventil in die Apparatur. Er passiert zunächst den Peregl'schen Überdruckregler P[13], der mit Paraffinöl gefüllt ist. Der Trockenturm T_1 dient zur Vortrocknung des Stickstoffs. Zur Entfernung der enthaltenen 1—3% Sauerstoff passiert der Stickstoff ein Rohr aus Jenaer Glas (60 cm lang, 4,5 cm ⌀), das mit aktivem Kupfer* gefüllt ist und in einem elektrischen Ofen auf 300° C erhitzt wird. Der gereinigte Stickstoff passiert den Blasenzähler B, der mit Paraffinöl gefüllt ist. Er dient zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit. Der Dreiwegehahn H_2 ermöglicht einen Überdruckausgleich in die Atmosphäre. Das anschließende Trockenrohr U ist mit Phosphorpentoxyd auf Quarzwolle als Träger gefüllt. Die Trocknung der Gase muß mit dem gleichen Trockenmittel erfolgen, das als Adsorptionsmittel dient. Der Restwassergehalt — bei Phosphorpentoxyd 2×10^{-5} mg Wasser je Liter Gas — wirkt sich dann nicht aus.

Der im Kipp-Apparat entwickelte Schwefelwasserstoff wird in den beiden Waschflaschen W_1 und W_2 von mitgerissenem Chlorwasserstoff und von Kohlendioxyd befreit und in den beiden Trockentürmen T_1 und T_2 vorgetrocknet. Zur Entfernung des Sauerstoffs passiert der Schwefelwasserstoff ein Rohr aus Jenaer Glas (350 mm lang, 25 mm ⌀) das mit erbsengroßen Bimssteinstückchen gefüllt ist und in einem elektrischen Ofen auf 450° C erhitzt wird. Der Sauerstoff wird durch unvollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffs entfernt:

$$H_2S + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O + {}^1/_2S_2.$$

* Das aktive Kupfer wurde nach Angabe von Unterzaucher[14] durch Reduktion von Kupferoxydstäbchen im Wasserstoffstrom erhalten. Durch fünfmalige Oxydation und Reduktion des Präparates bei 180—200° C wurde ein besonders oberflächenaktives Material erhalten.

Das bei der Reaktion gebildete Wasser wird im Trockenturm T_3 gebunden. Im unteren Teil enthält er ein Quarzwollefilter, um mitgerissenen Schwefel zurückzuhalten. Durch den Blasenzähler B, der ebenfalls mit Paraffinöl gefüllt ist, und das Trockenrohr U gelangt der gereinigte Schwefelwasserstoff in den Reaktionsteil.

Der Reaktionsofen besteht aus einem Quarzrohr von 230 mm Länge und 25 mm lichter Weite (Abb. 2). Die Öffnung ist als 29er Normalschliff ausgebildet und wird mit einer Schliffkappe verschlossen. Um den Ofenkörper ist außen eine freiliegende Heizwicklung angebracht.

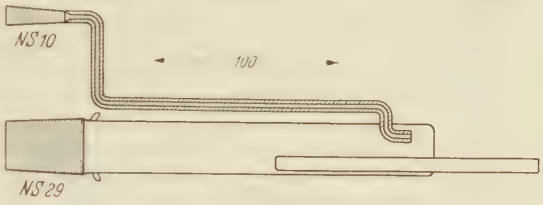


Abb. 2. Reaktionsofen.

Das Absorptionsröhrchen U_a aus Jenaer Glas ist mit Phosphorpentoxyd auf Quarzwolle gefüllt (Abb. 3a). Das Röhrchen wird bei der Bestimmung reproduzierbar auf ± 0,005 mg ausgewogen. Erst nach einer Reihe von Vorversuchen wurde die geeignete Form gefunden. Die anfangs verwendeten Röhrchen waren zu schwer und daher war die Wagegenauigkeit entsprechend geringer. Da der Austritt von Hahnfett über die Schliffhülsen zu Störungen bei der Wägung Anlaß gab, wurden die Schliffkerne nach FLASCHENTRÄGER[5] mit einer Schutzrille versehen, wie sie Abb. 3b zeigt. Das Röhrchen wird mit Schlauchverbindungen zwischen dem Ableitungsrohr des Reaktionsofens und dem Schutzrohr gegen Rückdiffusion an die Apparatur angeschlossen. Die Schlauchverbindungsstücke sind nach PREGL[13] imprägniert und daher gegen Luft, Wasser und Kohlendioxyd undurchlässig. Das Schutzrohr gegen Rückdiffusion S (Abb. 4) ist ebenfalls mit Phosphorpentoxyd auf Quarzwolle gefüllt. Es verhindert das Eindringen von Luftfeuchtigkeit in das Absorptionsröhrchen während der Bestimmung. Der Turm T_5 ist mit Mangandioxyd auf Glaswolle gefüllt und bindet den nicht umgesetzten Schwefelwasserstoff. Alle Teile der Apparatur sind — mit Ausnahme des Absorptionsröhrchens — durch Normalschliffe miteinander verbunden. Die Schliffe sind mit KRÖNIGschem Glaskitt[13] gedichtet und mit Zugfedern versehen*.

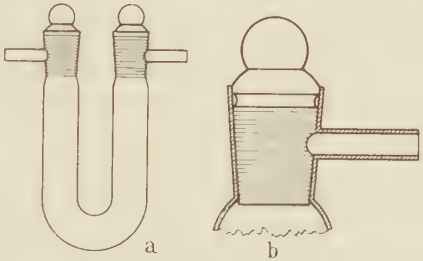


Abb. 3. *a* Absorptionsröhrchen. *b* Schliff nach FLASCHENTRÄGER.

Abb. 4. Schutzröhrchen gegen Rückdiffusion.

Versuchsdurchführung. Es wurden kompakte Metallproben analysiert. Um die letzten Oxydspuren von der Oberfläche zu entfernen, wurde die Probe zuerst mit gröberem und dann mit feinerem Schmirgelleinen mechanisch gereinigt. Die anhaftende Fettschicht wurde mit wasserfreiem Petroläther entfernt, die Probe

* Für die Anfertigung der Quarzteile sowie der Absorptionsröhrchen sind wir dem Bayer-Werk, Leverkusen, zu bestem Dank verpflichtet.

gewogen und sofort in den Reaktionsofen eingebracht, der von einem lebhaften Stickstoffstrom durchspült wurde. Der Ofen wurde auf 350° C aufgeheizt und 30 min bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 13 ml/min mit Stickstoff gespült, um den eingedrungenen Sauerstoff und der Probe anhaftende Wasserspuren zu entfernen. Dann wurde die Ofentemperatur auf 500° C erhöht und die Stickstoffspülung fortgesetzt, bis nach einigen Minuten die Probe geschmolzen war.

Nun wurde das Absorptionsröhrchen angeschlossen, H_1 umgeschaltet und 30 min Schwefelwasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 ml/min übergeleitet. Danach wurde wieder auf Stickstoff umgeschaltet und 40 min mit einer Geschwindigkeit von 13 ml/min gespült, um das gebildete Wasser quantitativ in das Absorptionsröhrchen zu überführen. Danach wurde das Absorptionsröhrchen abgenommen und zur Auswaage in den Wägeraum gebracht.

Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt 2 Std.

Da die Gewichtszunahme des Absorptionsröhrchens nur 0,2—0,4 mg, sein Eigengewicht aber 5 g beträgt, und der Umrechnungsfaktor von Wasser auf Sauerstoff fast 1 ist, muß die Wägung möglichst genau durchgeführt werden. Es wurde daher mit der mikrochemischen Waage von Kuhlmann[13] gearbeitet. Die Wägung wurde folgendermaßen ausgeführt:

Nach Beendigung der Bestimmung wurden die Röhrchen nach der Preglschen Vorschrift mit Flanell- und Rehlederläppchen gewischt und 30 min zwecks „Klimaausgleichs" im Waagekasten belassen. Anschließend wurde die Wägung nach der Schwingungsmethode durchgeführt. Nach weiteren 30 min erfolgte eine Kontrollwägung. Da sich der Luftauftrieb gerade bei der Auswaage größerer Glasgefäße sehr störend auswirkt[10], wurde als Tara ein Röhrchen von gleicher Form, gleichem Volumen und gleicher Oberfläche verwendet. Die Auswaage des Absorptionsröhrchens erfolgte auf ± 0,005 mg genau und ließ sich selbst über mehrere Tage reproduzieren.

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen und die günstigsten Versuchsbedingungen zu ermitteln, wurden Leerwert- und Modellversuche durchgeführt. Die Leerwerte lagen zwischen 0,009 und 0,013 mg. Es zeigte sich allerdings, daß sie stark von den Strömungsgeschwindigkeiten der Gase während der Reaktion abhängen. Wurden jene verdoppelt, so stiegen die Leerwerte auf den fünffachen Betrag an. Das ist verständlich, da die Gase bei höherer Strömungsgeschwindigkeit nicht lange genug mit den Trockenmitteln in Berührung bleiben können. Die angegebenen Strömungsgeschwindigkeiten erwiesen sich als die günstigsten, da bei geringeren entsprechend längere Reaktions- und Spülzeiten erforderlich sind. Vor der Bestimmung wurde der Leerwert zur Kontrolle

Tabelle 1.

Einwg. ZnO mg	Auswg. H_2O mg	% H_2O d. Theor.	Auswg. ZnS mg	% ZnS d. Theor.
1,655	0,351	95,3	1,963	98,8
1,660	0,387	105,2	2,032	102,0
1,328	0,278	94,2	1,548	97,0
1,265	0,293	104,2	1,553	102,2
1,283	0,302	105,9	1,512	98,1
1,301	0,275	95,2	1,556	99,6
1,312	0,277	94,9	1,600	101,3

ermittelt, und zwar zu Beginn eines jeden Arbeitstages. Auf diese Weise wurden Störungen der Gasreinigungs- und Trocknungsanlagen sofort erkannt.

Als Modellversuche wurden Sauerstoffbestimmungen in Zinkoxyd durchgeführt. Zur Kontrolle wurde außerdem das gebildete Zinksulfid bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Tab. 2 zeigt die Ergebnisse einiger Modellversuche, die mit Cadmiumoxyd durchgeführt wurden.

Tabelle 2.

Einwg. CdO mg	Auswg. H_2O mg	% H_2O d. Theor.	Auswg. CdS mg	% CdS d. Theor.
2,661	0,394	105,2	3,015	100,5
2,665	0,378	100,8	2,990	99,6
2,813	0,385	97,3	3,180	100,3
2,754	0,366	94,6	3,065	98,8

Ergebnisse.

Nachdem die Apparatur mit Hilfe der Leerwert- und Modellversuche eingefahren war, wurden verschiedene Zinksorten deutscher Hütten sowie ein belgisches Elektrolytzink untersucht. Die Tab. 3 sowie 4 (S. 340) zeigen die Ergebnisse. Die ermittelten Sauerstoffgehalte liegen zwischen 1 und 3 g/t. Um festzustellen, ob das Verfahren reproduzierbare Werte lieferte, wurden von jeder Zinksorte zwei Proben untersucht. Sie wurden unter definierten Bedingungen aus der Mitte der Barren möglichst dicht zusammenliegend genommen. Obwohl der Sauerstoffgehalt absolut

Tabelle 3. *Sauerstoffbestimmung in Zinkproben der Hütte Harlingerode.*

Probe Nr.	Bezeichnung d. Probe	Zn-Gehalt (%)	Einwaage (g)	Auswaage H_2O (mg)	O-Gehalt (g/t)
1	Harzer Feinzink, besondere Reinheit	99,995	99,0	0,172	1,5
1		„	90,5	0,136	1,3
2	Harzer Feinzink	99,995	96,1	0,216	2,0
2		„	91,9	0,210	2,0
4	Elektrolytzink der Vieille Montagne	nicht angegeben	97,8	0,342	3,1
4			95,5	0,260	2,4
5	Harzer Hüttenzink	99,5	96,4	0,290	2,7
5		„	92,9	0,252	2,4
306	Harzer Hüttenzink	99,99	98,8	0,250	2,2
306		„	98,9	0,280	2,5
306		„	98,1	0,290	2,6

Tabelle 4. *Sauerstoffbestimmung in Zinkproben der Stolberger Zink A.G.*

Probe Nr.	Bezeichnung d. Probe	Zn-Gehalt (%)	Einwaage (g)	Auswaage H_2O (mg)	O-Gehalt (g/t)
1	Feinzink	nicht angegeben	97,7	0,140	1,3
1			95,4	0,110	1,0
7	Hüttenrohzink	nicht angegeben	98,3	0,250	2,3
7			97,5	0,248	2,3
4	Raffiniertes Rohzink	nicht angegeben	96,1	0,204	1,9
4			95,7	0,250	2,3
6	4 × 9 Rohzink	99,99	99,2	0,180	1,6
6		„	109,5	0,210	1,7

genommen, sehr gering ist, lassen die einzelnen Sorten doch einige charakteristische Unterschiede erkennen. Die Rohzinksorten haben einen höheren Sauerstoffgehalt als die Feinzinke. Besonders auffällig ist der relativ hohe Sauerstoffgehalt des belgischen Elektrolytzinks, der wahrscheinlich durch eingeschlossenes Wasser bedingt ist.

Tab. 5 zeigt das Ergebnis der Sauerstoffbestimmung in Cadmium. Es wurde Reincadmium untersucht. Der Sauerstoffgehalt liegt mit etwa 3,5 g/t etwas höher als beim Zink.

Tabelle 5. *Sauerstoffbestimmung in Cadmiumproben der Hütte Harlingerode.*

Probe Nr.	Bezeichnung d. Probe	Cd-Gehalt (%)	Einwaage (g)	Auswaage H_2O (mg)	O-Gehalt (g/t)
1	Reincadmium	99,98	121,1	0,450	3,3
1		„	120,9	0,466	3,4

Anschließend wurden zwei Bleisorten untersucht. Der Sauerstoffgehalt beider Sorten war bereits von K. Bartelt und W. Hofmann[1] nach der Wasserstoffreduktionsmethode bestimmt worden. Tab. 6 zeigt die Über-

Tabelle 6. *Sauerstoffbestimmung in Bleiproben der Norddeutschen Affinerie und der Bleihütte Mechernich.*

Probe Nr.	Bezeichnung d. Probe	Pb-Gehalt (%)	Einwaage (g)	Auswaage H_2O (mg)	O-Gehalt (g/t)	O-Gehalt nach H_2-Reduktion
309	Mechernicher Feinblei	99,985	103,7	0,770	6,6	7,2
309		„	105,0	0,752	6,4	6,9
312	Elektrolytblei der Nordd. Affinerie	99,99	106,7	0,875	7,3	7,1
312		„	110,4	0,862	6,9	7,1

einstimmung der nach den beiden verschiedenen Verfahren ermittelten Sauerstoffgehalte.

Die Ergebnisse der Modellversuche zeigen als Fehlergrenze des Verfahrens $\pm 5\%$. Dieser Wert gilt für eine mittlere Wasserauswaage von 0,3 mg. Bei höheren Auswaagen, die höheren Sauerstoffgehalten oder größeren Einwaagen entsprechen, ist die Fehlergrenze geringer.

Ein Vergleich der thermischen Daten der betreffenden Oxyde und Sulfide macht es wahrscheinlich, daß das beschriebene Verfahren auch zur Sauerstoffbestimmung in Zinn, Wismut und den Alkalimetallen mit Ausnahme des Lithiums herangezogen werden kann. Es ist ebenfalls als Mikromethode zur direkten Sauerstoffbestimmung in Oxyden und Hydroxyden geeignet. Dies ist bereits Gegenstand einer weiteren Arbeit.

Zusammenfassung.

Ausgehend von der Hartmann-, Hofmann- und Schulte-Schrepping'schen[7] Methode zur Sauerstoffbestimmung in Zink wurde ein Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in niedrig schmelzenden Metallen entwickelt, das auf der Umsetzung

$$MeO + H_2S \rightarrow MeS + H_2O$$

und der gravimetrischen Bestimmung des gebildeten Wassers beruht. Durch thermodynamische Berechnung der entsprechenden Reaktionen wurde die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Sauerstoffbestimmung in Zink, Cadmium und Blei bewiesen.

Sauerstoffbestimmungen in verschiedenen kompakten Zinksorten ergaben Gehalte von 1—3 g/t. Sauerstoffbestimmungen in Reincadmium einen Gehalt von etwa 3,5 g/t. Die ermittelten Sauerstoffgehalte in zwei verschiedenen Bleisorten stimmten gut mit den nach der Wasserstoffreduktion gefundenen Werten überein.

Die aus Leerwert und Modellversuchen ermittelte Fehlergrenze des Verfahrens beträgt $\pm 5\%$.

Auf die allgemeine Bedeutung des Verfahrens zur direkten Sauerstoffbestimmung in Oxyden wurde hingewiesen.

Literatur.

[1] Bartels, K., u. W. Hofmann: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **5**, 102 (1952); vgl. diese Z. **138**, 308 (1953). — [2] Eberius, E., u. W. Kowalski: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **7**, 229, 338 (1954). — [3] Fischer, J., u. H. Bechtel: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **5**, 15 (1952); vgl. diese Z. **138**, 308 (1953). — [4] Fischer, K.: Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1936). — [5] Flaschenträger, B.: Angew. Chem. **39**, 717 (1926); vgl. diese Z. **74**, 413 (1928). — [6] Funston, E. S., and S. A. Reed: Analyt. Chemistry **23**, 190 (1951); vgl. diese Z. **134**, 452 (1951/52). — [7] Hartmann, H., W. Hofmann u. K. H. Schulte-Schrepping: Z. Metallkunde **43**, 350 (1952); vgl. diese Z. **138**, 309 (1953). — [8] Horton, W. S., and J. Brady: Analyt. Chemistry **25**, 1891 (1953); vgl. diese Z. **143**, 78 (1954). — [9] Lindner, J.: Diese Z. **65**, 335 (1924); **66**, 305 (1925). — [10] Lindner, J.: Mikrochem. verein.

Mikrochim. Acta **34**, 67 (1949). – [11] van Nieuwenburg, C. J.: Mikrochim. Acta **1**, 71, (1937); vgl. diese Z. **115**, 347 (1938/39). – [12] Plotnikow, W. A., u. O. K. Kudra: Chimič. Ž. Ser. A. (J. allg. Chem.) **1**, (63), 1075 (1931). – [13] Pregl, F., u. H. Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, 5. Auflage. Wien: Springer-Verlag 1947. – [14] Unterzaucher, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1941). — Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36**, 706 (1951); vgl. diese Z. **136**, 217 (1952). — [15] von Wartenberg, H.: Z. anorg. allg. Chem. **251**, 161 (1943); vgl. diese Z. **134**, 159 (1951/52).

Prof. Dr.-Ing. H. Hartmann, Braunschweig, Pockelsstraße 4.

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin.

Eine automatische Trennsäule für die analytische Praxis.

Von

Günter Gottschalk.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 10. November 1954.)

Es wird eine mit Kunstharzaustauscher gefüllte Säule in einer Standardabmessung beschrieben, die sowohl von oben als auch von unten her beschickt werden kann. Durch einfache selbsttätig arbeitende Vorrichtungen können große Durchlaufgeschwindigkeiten erzielt werden, wobei eine Wartung während des Betriebes nicht notwendig ist.

1. Einleitung.

Kationische oder anionische Harzaustauscher geben der analytischen Chemie eine relativ schnell und sicher arbeitende Methode der Trennung der Kationen von den Anionen oder umgekehrt.

Insbesondere bei der analytischen Erfassung kleiner und kleinster Anteile kann die zumeist notwendige Vortrennung und Anreicherung mit Ionenaustauschern vielfach genauer und schneller durchgeführt werden, als es nach klassischen Methoden möglich ist. So können z. B. bei geringen Anionengehalten (S, P usw.) die störenden Kationen summarisch durch die H^+-Ionen eines Kationenaustauschers ersetzt werden. In einem Anionenaustauscher lassen sich bei der Erfassung geringer Kationengehalte störende Anionen gegen OH^--Ionen oder andere nicht störende Anionen auswechseln. In vielen Fällen gelingt auch eine einfache Trennung von Kationen bzw. Anionen, indem geeignete komplexierende Zusätze aus Kationen Anionenkomplexe oder aus Anionen Kationenkomplexe erzeugen.

Die genannten einfachen Trennvorgänge lassen sich schematisch beschreiben durch:

$$\boxed{R}\,H + K \cdot A \rightarrow \boxed{R}\,K + H \cdot A \quad \text{(Kationenaustausch)}$$

$$\boxed{R'}\,OH + K \cdot A \rightarrow \boxed{R'}\,A + K \cdot OH \quad \text{(Anionenaustausch)}$$

$\boxed{R} = \boxed{R'}$ = festes Harzgerüst, K = Kation, A = Anion.

Man verwendet bei den beschriebenen einfachen Trennungen zweckmäßig stark saure bzw. stark basische Austauscher, da diese eine hinreichend große Austauschgeschwindigkeit besitzen.

Für die Praxis sind die verschiedensten Apparaturen zur Aufnahme des Austauscherharzes beschrieben worden. Am häufigsten wird die Säulenform mit ruhendem Harz verwendet. Die Säulen werden von oben und in einigen Fällen auch von unten her beschickt.

In der analytischen Chemie müssen stofflich oft sehr unterschiedliche Mengen verarbeitet werden. Der Zeitbedarf und die möglichen Fehler können bei Säulen, die in einer Richtung betrieben werden, nur dann hinreichend klein sein, wenn die Harzmenge und ihre Austauschkapazität der jeweiligen Substanzmenge angepaßt ist.

Eine größere Zahl maßgerechter Austauschersäulen ist nicht erforderlich, wenn mit einer Säule gearbeitet wird, die sowohl von unten als auch von oben her beschickt werden kann. Selbst bei Substanzmengen, die sehr klein gegenüber der Harzmenge sind, wird hier eine verhältnismäßig kleine Menge Eluierungsmittel ausreichen, wenn man die gebundenen Ionen im Gegenstrom eluiert.

Die im folgenden beschriebene Säule erlaubt den Betrieb in 2 Richtungen. Die Harzfüllung ist so groß gehalten, daß alle normalerweise in der analytischen Praxis auftretenden Substanzmengen verarbeitet werden können. Die Regelung und Konstanthaltung der Durchlaufgeschwindigkeit wird durch ein von W. Vogt[1] beschriebenes Prinzip ermöglicht.

2. Beschreibung der Trennsäule (Abb. 1 und 2, S. 344).

Die eigentliche Säule ist ein 300 mm langes Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 30 mm. Am unteren Ende ist eine durchlöcherte Glasplatte *S* (oder grobe Fritte) angeschmolzen. Es ist zweckmäßig, vor Einbringen des Harzes die Glasplatte mit einem angepreßten Stück Filtrierpapier* zu bedecken. Ein Planschleifen der durchlöcherten (durchstoßenen) Glasplatte vor dem Einschmelzen ist zum besseren Anliegen des Filtrierpapierblättchens anzuraten. Das Filtrierpapier verhindert ein Durchfallen von Austauscherkörnchen und schützt den Austauscher gegebenenfalls vor Verunreinigung durch geringe, kaum sichtbare Niederschläge in den aufgegebenen Lösungen. Unter der Glasplatte *S* ist ein Dreiweghahn *H 1* angesetzt, dessen Bohrung einen Winkel von 120° bildet. Er verbindet die Säule mit dem Ausflußsystem *A 1* oder Einflußsystem *E 2*. Zur Reinigung (Chrom-Schwefelsäure usw.) ist auch eine Verbindung zwischen *E 2* und *A 1* möglich. Der Raum zwischen der Glasplatte *S* und dem Hahn *H 1* ist ein Totvolumen,

* Sch. & Sch., Nr. 1573; säure- und laugenfest.

das nach Möglichkeit klein gehalten werden soll. Der Hahn *H 1* muß unbedingt dicht sein und ist daher relativ groß zu wählen.

A 1 und *E 2* bestehen aus normalem Glasrohr von 4—5 mm Innendurchmesser. Vor dem Hahn ist ein Entlüfter *EL* eingebaut, der mit einem Gummischlauch (mit Glasstab) verschlossen ist. Die Länge des Einlaufes, von der Höhe der Siebplatte *S* gerechnet, soll etwa 500 mm betragen und das durch einen Schliffstopfen verschließbare Oberteil mindestens 50 mm über den Hahn *H 2* hinausragen. In den geradlinigen Teil des Einlaufes wird ein Glasstab von 2—3 mm ⌀ gestellt. Er soll einige Millimeter in das trichterförmige Oberteil hineinragen und am unteren Ende angeschrägt sein.

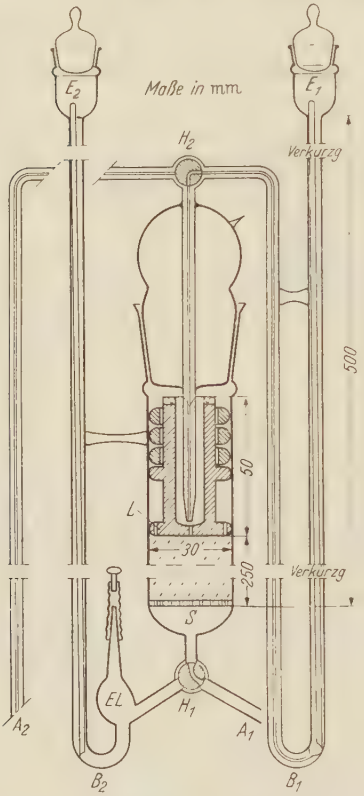


Abb. 1. Säule.

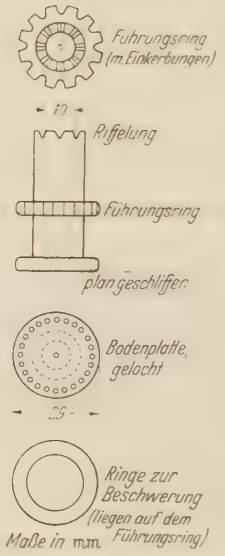


Abb. 2. Läufer.

Die Säule ist bis zu einer Höhe von 250 mm (von der Siebplatte gerechnet) mit Austauscherharz gefüllt (170 ml). Für die gebräuchlichen Harze (Permutite, Dowex usw.) ergibt sich eine Arbeitskapazität von 300—350 Milliäquivalenten.

Auf die Harzfüllung ist (wie bei der Siebplatte *S*) eine paßgerechte Filtrierpapierscheibe gelegt. Ein Glasläufer *L* hält die Harzpackung gleichmäßig zusammengepreßt. Die untere durchstoßene Platte gewährleistet außerdem eine gleichmäßige Verteilung aus- oder einströmender Flüssigkeiten. Ein angeschmolzener gekerbter Führungsring verhindert das Verkanten und Festklemmen des Läufers und trägt zur Beschwerung und Verringerung des Totvolumens drei weitere Glasringe. Der obere Rand des Läufers ist ebenfalls gekerbt, um einem Verschluß bei Anstoßen am Schliffteil zu begegnen.

Die Säule wird durch einen Schliffteil verschlossen, durch den ein Capillarrohr von 0,8—1,0 mm Innendurchmesser geführt ist. Das Capillarrohr ragt in den Mittelteil des Läufers hinein und ist etwas zugespitzt. Oberhalb des Schliffes gabelt sich das Rohr in dem Dreiweg-Capillarhahn *H 2* (rechtwinklige Bohrung). Ein Capillarrohr bildet das Ausflußsystem *A 2*, während ein anderes bis zum Bogen *B 1* reicht, an dem das Einflußsystem *E 1* angeschmolzen ist, das in Abmessung und Aufbau dem von *E 2* entspricht.

Die Ausflußsysteme *A 1* und *A 2* müssen um mindestens 15 mm höher enden als die Bögen *B 1* und *B 2*.

3. *Beschreibung eines Tropfreglers* (Abb. 3).

Die Einfluß- und Ausflußanordnung nach W. Vogt ermöglicht eine konstante Durchströmungsgeschwindigkeit, wenn der trichterförmige Einfluß von *E 1* bzw. von *E 2* in konstanter Eintropfgeschwindigkeit mit Lösung beschickt wird.

Als besonders bequem hat sich hier ein von uns entwickelter und erprobter Tropfregler erwiesen, dessen wesentliche Merkmale aus der Abb. 3 zu ersehen sind. Er besitzt ein Fassungsvermögen von 300—350 ml und wird von 50 zu 50 ml kalibriert. Bei der Füllung wird ein mit 3 Füßen versehener Haltering verwendet. Gleichartige Halteringe ohne Füße, jedoch mit Befestigungsstangen sind über den Einflußtrichtern von *E 1* und von *E 2* angebracht.

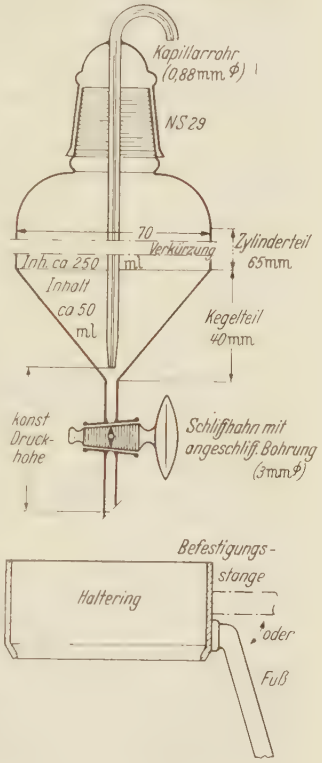


Abb. 3. Tropfregler und Haltering.

4. *Beschreibung der Arbeitsmethodik an einem Beispiel.*

In einem Nickeldraht soll der Schwefelgehalt von einigen Hundertstel und der Phosphorgehalt von einigen Tausendstel Prozenten analytisch erfaßt werden. Der Nickeldraht ist relativ rein und ist nur in konz. Salpetersäure hinreichend schnell löslich. Eine sichere Erfassung des Schwefels ist nur bei absoluten S-Mengen von über 0,3 mg möglich, so daß mit Einwaagen von ungefähr 5 g Draht gearbeitet werden muß. Eine direkte Bestimmung des SO_4^{2-}-Gehaltes der salpetersauren Ni-Lösung ist nicht möglich. Klassische Trenn- und Anreicherungsverfahren erwiesen sich als sehr zeitraubend und lieferten wegen der Verzettelungsmöglichkeiten unterschiedliche Ergebnisse.

Durch den Einsatz der Trennsäule gelang die eigentliche Abtrennung von Ni und weiteren Spurenkationen innerhalb von 30 min.

Voraussetzungen. Die Säule war mit 170 ml Dowex 50 im Zustand der H^+-Form gefüllt. Die Arbeitskapazität wurde in einer konduktometrischen Titration zu 1,9 Milliäquivalenten je Milliliter Harz festgestellt. Damit betrug die theoretische Kapazität der gesamten Harzfüllung $1{,}9 \cdot 170 = 323$ mval. 6 g Ni^{2+} beanspruchen davon 205 mval (63,5%).

Die salpetersaure Lösung des Nickels wurde so behandelt, daß sie vor der Aufgabe ein Volumen von 200 ml und einen p_H-Wert von 0—1 besaß.

Trennvorgang. Es wurde von oben (*E 1*) nach unten (*A 1*) gearbeitet. Die Hähne *H 1* und *H 2* sind entsprechend gedreht.

Aufgabephase: 200 ml saure Ni-Lösung. Geschwindigkeit: 15 ml/min. — *Bemerkungen.* Der Austauscher erfährt eine mittelstarke Schrumpfung. Der Läufer gleitet nach unten. Die mit dem Tropfregler eingestellte Eintropfgeschwindigkeit entspricht während der gesamten Aufgabephase der Austropfgeschwindigkeit. Die Änderung des „inneren" Widerstandes der Harzpackung wird durch das Regelsystem *E 1* automatisch ausgeglichen. Eine Wartung ist nicht notwendig, da nach Leerlaufen des Tropfreglers (da *B 1* tiefer als *A 1*) die Säule nicht leerlaufen kann. Wenn der Ablauf $p_H < 2$ besitzt, wird er in einem 600 ml Becherglas aufgefangen (nach etwa 50—80 ml).

Spülphase: 50 ml dest. Wasser. Geschwindigkeit: 15 ml/min. — *Bemerkungen.* 50 ml H_2O reichen im allgemeinen aus, die in *E 1* und im Läuferraum vorhandenen Ni-Reste in die Säule zu treiben.

Waschphase: 150 ml dest. Wasser. Geschwindigkeit: 5 ml/min. — *Bemerkungen.* Nach Durchlaufen des Waschwassers besitzt der Ablauf einen p_H-Wert von über 3. Ist er wider Erwarten noch stark sauer, so muß in Portionen von 50 ml weitergewaschen werden.

Gesamtüberblick. Verworfen: Vorlauf mit $p_H > 2$, beiläufig 50 ml. — Aufgefangen: etwa 350 ml stark salpetersaure Lösung mit den gesuchten Spuren von Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die nur Säuren enthaltende Lösung läßt sich nun in einfacher Weise weiterverarbeiten. — Zeitbedarf: maximal 30 min bei nur geringer Wartung.

Regenerationsvorgang. Es wird von unten (*E 2*) nach oben (*A 2*) regeneriert. Die Hähne werden entsprechend umgestellt.

Eluierungsphase I: 100 ml 3 n Salzsäure. Geschwindigkeit: 3—5 ml/min. — *Bemerkung.* Es muß hier mit langsamer Geschwindigkeit gearbeitet werden, damit die spezifisch schwerere HCl-Lösung das in der Säule vorhandene Wasser ohne Vermischung herausdrückt. Außerdem beginnt die Harzpackung wegen der relativ hohen Säurekonzentration von unten her stark zu schrumpfen. Nur bei geringer Strömungsgeschwindigkeit vermag das Gewicht des Läufersystems ausgleichend zu wirken und ein Zerreißen, Kanalbildung, Wirbelung und ähnliches zu verhindern. Nach Durchgang von 100 ml 3 n Salzsäure hat die Schrumpfung im allgemeinen ihr Maximum erreicht, und es erfolgt der Durchbruch überschüssiger Salzsäure.

Eluierungsphase II: 250 ml 3 n Salzsäure. Geschwindigkeit: 15 ml/min. — *Bemerkungen.* Gegen Ende der Eluierungsphase tritt nur noch wenig Ni aus. Es wird durch 350 ml 3 n Salzsäure nicht restlos aus der Säule entfernt. Die verbleibenden Reste sind gering und stören eine neue Ni-Trennung nicht. Sollen jedoch andere Trennungen ausgeführt werden, so muß so lange mit 3 n Salzsäure eluiert werden, bis das Eluat Ni-frei ist. (Weitere 500—600 ml 3 n Salzsäure.)

Waschphase: 350 ml Wasser. Geschwindigkeit: 15 ml/min. - *Bemerkungen.* Gegen Ende der Waschphase soll der Ablauf einen p_H-Wert von > 4 besitzen. Die Säulenfüllung ist zu ihrer ursprünglichen Höhe aufgequollen.

Gesamtüberblick. Regelung: *E 2* stellt wie *E 1* ein selbsttätig arbeitendes Regelsystem dar. Da *B 2* tiefer als *A 2* ist, so ist auch hier ein Ablaufen der Säule nicht möglich. Der Entlüfter ist vor dem Gebrauch vollständig mit Flüssigkeit (H_2O) gefüllt. Bei hoher Aufgabegeschwindigkeit werden leicht winzige Luftbläschen mitgerissen, die im Entlüfter aufsteigen, so daß sie nicht in den Raum oberhalb des Hahnes *H 1* gelangen können. Eine Ansammlung von Luftblasen in diesem Raum würde nach einiger Zeit in die Säulenpackung eindringen und zur Kanalbildung usw. führen, wobei die luftumhüllten Austauscherpartien nicht mehr am Austausch teilnehmen könnten. — Zeitbedarf: maximal 60—70 min bei geringer Wartung.

Zusammenfassung.

Die in der analytischen und präparativen Chemie häufige Trennung mehr oder minder störender Anionen von Kationen oder umgekehrt, läßt sich mit einer Säule, die in 2 Richtungen betrieben werden kann, schnell und genau durchführen. Eine einfache von W. Vogt im Prinzip beschriebene Regelvorrichtung wurde erweitert und gestattet ein weitgehend selbständiges Arbeiten der Säule. Der Aufbau der Säule wurde in 3 Abbildungen und im Text beschrieben. Die Arbeitsweise wurde an einem Beispiel gezeigt.

Herrn Dehmel und Herrn Tietze möchte ich für ihre wertvolle Mitarbeit danken.

Literatur.

[1] Vogt, W., Chemie-Ing.-Techn. **23**, 580 (1951).

Dr.-Ing. Günter Gottschalk, OSRAM-GmbH., Berlin NW 87, Helmholtzstr. 4-8.

Aus dem Institut für anorg. und analyt. Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Die Fällung von Wismut mit Arsanilsäure.

Von
A. Musil und R. Pietsch.

(Eingegangen am 11. November 1954.)

In früheren Arbeiten[3] wurde bereits über die Fällbarkeit von Kupfer und Kobalt mit Arsanilsäure berichtet. Als Fortsetzung dieser Arbeiten und zurückgehend auf Hinweise bezüglich Trennungsmöglichkeiten[1] wurde untersucht, inwieweit sich Wismut mit Arsanilsäure fällen läßt. Majumdar hat bereits die Fällbarkeit von Wismut mit Phenylarsinsäure[2] geprüft. Nach seinen Angaben wird Wismut bei einem p_H-Wert von 5,1—5,3 in essigsaurer mit Natriumacetat gepufferter Lösung gefällt, in mineralsaurer Lösung tritt dagegen keine Fällung ein.

Unsere Untersuchungen zeigten, daß Wismutlösungen mit Arsanilsäure auch im sauren Gebiet, und zwar bereits bei p_H 1,1 eine Fällung geben. Nach Trübungsmessungen im Colorimeter ist das Maximum der Fällung bereits bei p_H 1,2 erreicht. In Übereinstimmung mit diesen Messungen liefern die gewichtsanalytischen Bestimmungen bei p_H 2 oder höher richtige Resultate. Aus Trocknungskurven ergab sich die Zusammensetzung des Niederschlages in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen[5] als $Bi(C_6H_7O_3NAs)(OH)_2$. Der Faktor zur Umrechnung des Wismutarsanilates auf Wismut beträgt 0,45529.

Der Niederschlag ist flockig bis feinpulvrig und setzt sich sehr schnell am Boden des Gefäßes ab. Er ist weiß bis leicht gelblich, verändert seine Farbe jedoch beim Abfiltrieren oft nach bräunlich, ohne daß dies einen Einfluß auf die Bestimmung ausübt.

Zur quantitativen Fällung ist, im Gegensatz zu den Fällungen von Kupfer und Kobalt[3], nur ein geringer Überschuß an Fällungsmittel nötig, das auch in diesem Falle als Lösung der freien Säure im heißen Wasser zugegeben werden kann. Es genügt doppelt soviel Arsanilsäure zuzusetzen als Wismut vorhanden ist: ein Überschuß des Fällungsmittels stört nicht. Die Größe des Fällungsvolumens ist von untergeordneter Bedeutung. Wir führten unsere Untersuchungen bei einem Fällungsvolumen von 200—300 ml durch.

Die Fällung kann in der Kälte oder in der Hitze ausgeführt werden. Die Werte in der Hitze liegen eine Kleinigkeit höher als in der Kälte, jedoch sind die Ergebnisse in beiden Fällen brauchbar. Durch Zugabe des in heißem Wasser gelösten Fällungsmittels zu der Lösung von Zimmertemperatur stellt sich eine mittlere Temperatur ein, aus der ohne Schwierigkeiten gefällt werden kann. Die Filtration des Niederschlages kann auf Papierfilter (Weißband, Blauband), Glassintertiegel 1 G4 oder Filtertiegel A 1 und A 2 erfolgen. Zufolge seiner Schwere setzt sich der Niederschlag jedoch rasch am Boden ab, was die Filtration in den Tiegeln erheblich stört. Die Störung kann man leicht dadurch beheben, daß man die Flüssigkeit im Tiegel stets in Bewegung hält. Das Auswaschen des Niederschlages erfolgt mit heißem Wasser, in dem der Niederschlag nicht im geringsten löslich ist.

Der filtrierte und gewaschene Niederschlag wird am besten bei 150° C getrocknet. Diese Temperatur muß jedoch nicht genau eingehalten werden, da das Niederschlagsgewicht in einem Temperaturgebiet von etwa 140—170° C weitgehende Konstanz zeigt. Ein Verglühen des Niederschlages zum Oxyd ist nicht möglich, da stets eine Mischung aus Wismutoxyd und -arsenat hinterbleibt. Die Fällung des Wismutarsanilats kann aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung erfolgen, wobei jedoch gewisse Unterschiede zu beachten sind.

Fällung aus salpetersaurer Lösung.

Die zu prüfende Lösung wird mit Wasser auf rund 200 ml verdünnt. Dann werden auf 1 Gewichtsteil vorhandenen Wismuts mindestens 2 Gewichtsteile Arsanilsäure auf einer Handwaage abgewogen und in heißem Wasser gelöst. Diese Lösung wird heiß der verdünnten Wismutlösung zugesetzt, die so viel Salpetersäure enthalten muß, daß nicht sofort bei Zugabe des Reagenses eine Fällung eintritt. Ist dies doch der Fall, so wird die auftretende Trübung oder Fällung durch neuerliche Zugabe von Salpetersäure in Lösung gebracht. Zu der handwarmen Lösung, deren Volumen nun ungefähr 300 ml beträgt, wird unter Rühren verdünntes Ammoniak langsam zutropfen gelassen, bis sich die Fällung zeigt. Hierauf

wird mit Ammoniak und Universalindicatorpapier auf den besonders günstigen p_H-Wert 2,5 (2,0—3,0) eingestellt. Der Niederschlag setzt sich schnell ab und wird auf einen Glasfiltertiegel 1 G4 filtriert, wobei die Flüssigkeit im Tiegel selbst in Bewegung gehalten wird. Hierauf wird mit heißem Wasser gründlich gewaschen. Dabei verlangsamt sich die Durchlaufgeschwindigkeit des Waschwassers nach restloser Entfernung der Begleitsalze meist sehr merklich. Nach dem Trocknen bei 150° C wird gewogen. In der Tab. 1 ist eine Reihe auf diese Weise erhaltener Wismutwerte angegeben.

Tabelle 1.

Bi mg gegeben	Arsanilsäure in g	Bi mg gefunden	Differenz mg
22,1	0,2	22,0	— 0,1
36,9	0,2	36,9	± 0,0
44,3	0,2	44,2	— 0,1
51,7	0,2	51,7	± 0,0
59,0	0,2	59,1	+ 0,1
73,8	0,2	73,5	— 0,3
103,2	0,2	103,2	± 0,0
146,6	0,3	147,6	± 0,0

In Anwesenheit von Kalium, Natrium, Ammonium, ferner von Nitrat und Acetat tritt keine Störung der Wismutbestimmung auf. Chlorid würde eine Fällung von Oxychlorid vor der Arsanilatfällung verursachen und muß deshalb abwesend sein. Über den Einfluß von Sulfat werden im folgenden noch Angaben gemacht. Phosphat darf nicht anwesend sein, da es auch in Anwesenheit von Arsanilsäure eine Fällung von Wismutphosphat verursacht. Tartrat stört, weil es Wismut komplex in Lösung hält.

Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Bei Zugabe von Arsanilsäure zu schwefelsauren Wismutlösungen treten merkwürdige Erscheinungen auf. Bei einem p_H-Wert von rund 0,9, wo in salpetersaurer Lösung auch nach noch so langem Stehen keinerlei Fällung eintritt, entsteht in der sulfathaltigen Lösung in einiger Zeit (die von der Konzentration der Säure abhängt) eine Trübung, deren Entstehen durch Rühren an den Gefäßwänden sehr beschleunigt werden kann. Der Niederschlag setzt sich als schweres Pulver am Boden des Gefäßes ab. Die Fällung ist entsprechend dem p_H-Wert nicht quantitativ, trotzdem sind die Analysenresultate, auf Arsanilat berechnet, viel zu hoch, und zwar auch dann, wenn man nach der Fällung die Acidität nicht auf p_H 2,5 abstumpft. Wartet man das Auftreten des pulvrigen Niederschlages nicht ab, sondern bringt man die Lösung sofort nach Zusatz des Fällungsmittels auf p_H 2,5, so ist äußerlich kein Unterschied gegenüber der Fällung aus salpetersaurer Lösung zu sehen. Die Analysenwerte sind aber stets zu niedrig; die Abweichungen vom richtigen Wert sind proportional der Konzentration der anwesenden Schwefelsäure. Eine

Neutralisation der freien Säure mit Hydrogencarbonat, wie sie in ähnlich gelagerten Fällen[1] angewendet wurde, zeigt hier keinerlei Erfolg. Die Fehlresultate lassen sich jedoch völlig vermeiden, wenn der entstandene Niederschlag umgefällt wird. Dabei verfährt man folgendermaßen:

Zu der schwefelsaurehaltigen Lösung wird, wie bei der salpetersauren Lösung angeführt, Arsanilsäure zugegeben. Hierauf wird entweder sofort mit verdünntem Ammoniak auf p_H 2,5 gebracht, wobei die Fällung flockig erfolgt, oder man läßt die pulvrige Fällung erst von selbst entstehen und neutralisiert hinterher. Hierauf wird auf Weißband filtriert und mit heißem Wasser gründlich gewaschen. Mit verdünnter heißer Salpetersäure löst man in das Fällungsbecherglas zurück und reinigt das Filter gründlich. Dann setzt man nochmals etwa die Hälfte der bei der ersten Fällung angewendeten Menge Arsanilsäure in heißem Wasser gelöst zu und neutralisiert wieder mit Ammoniak auf p_H 2,5. Im übrigen wird verfahren, wie bei der salpetersauren Lösung angeführt.

Die nachstehende Tab. 2 zeigt einige Beispiele:

Tabelle 2.

Bi mg gegeben	Bi mg gefunden	Differenz mg
29,5	29,7	+ 0,2
29,5	29,6	+ 0,1
51,6	51,8	+ 0,2
51,6	51,5	— 0,1
59,0	59,0	± 0,0

Zusammenfassung.

Es wird über die Fällbarkeit des Wismut mit Arsanilsäure aus salpeter- und schwefelsaurer Lösung berichtet. Chlorid, Phosphat und Tartrat müssen bei dieser Fällung abwesend sein, wogegen Alkalien und Acetat-Ion nicht stören. Über die Trennungsmöglichkeiten von anderen Metallen wird nach Abschluß der diesbezüglichen Arbeiten berichtet werden.

Literatur.

[1] Feigl, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, S. 294. New York: 1949. — [2] Majumdar, A. K.: J. Indian. chem. Soc. **21**, 119 (1944); durch C. A. **1945**, 1605. — [3] Musil, A., u. R. Pietsch: Diese Z. **140**, 421 (1954); **142**, 81 (1954). — [4] Valentin, J.: Diese Z. **54**, 86 (1915). — [5] Yong, P. S., and C. P. Lo: J. Chin. chem. Soc. **4**, 477 (1936). — Chem. Zbl. **1937**, I, 3318.

Prof. Dr. A. Musil, Graz, Universitätsplatz 1 (Österreich).

Aus dem Institut für anorgan. und analyt. Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Die komplexometrische Bestimmung des Eisens mit Chromazurol S als Indicator.

Von
A. Musil und M. Theis.

(Eingegangen am 11. November 1954.)

Für die komplexometrische Bestimmung des Eisens sind bereits verschiedene Indicatoren vorgeschlagen worden, nämlich Sulfosalicylsäure, Thiocyanat[2], Salicylsäure[1], Tiron[1] und Variaminblau B[3]. Bei den meisten dieser Indicatoren geht die Farbe von rot in gelb über; der Endpunkt ist in der an sich schon gelben Lösung nur bei Zusatz reichlicher Indicatormengen gut zu sehen; eine umgekehrte Titration ist oft nicht möglich.

Bei Versuchen zur komplexometrischen Bestimmung des Aluminiums (noch nicht veröffentlicht) beobachteten wir, daß das dreiwertige Eisen mit dem Farbstoff Chromazurol S (Schulze-Julius, Farbstoff-Tabellen, Nr. 841) im p_H-Bereich 1—4 einen in der Kälte blauen, in der Hitze grünblauen Farblack bildet. Der Farbstoff selbst löst sich bei p_H 1—4 orangefarben, der Komplexonkomplex des Eisens ist gelb gefärbt. Chromazurol S erwies sich als ein gut brauchbarer Indicator für die Eisentitration, da der Farbumschlag von blau nach goldorange deutlich sichtbar ist und auch eine umgekehrte Titration zuläßt.

Man verfährt zweckmäßig wie folgt: Die Lösung wird auf p_H 2 gebracht (Indicatorpapier Riedel-De Haen), mit 2 Spatelspitzen Monochloressigsäure und 3 ml einer 2 m Natriumacetatlösung versetzt und auf etwa 60° C erhitzt. Man gibt 5 Tropfen der 0,4%igen wäßrigen Lösung von Chromazurol S (Fa. Geigy) zu und titriert mit einer 0,05 m Komplexon III-lösung auf leuchtendes Goldorange.

Der Zusatz des Chloressigsäure-Natriumacetatpuffers ist notwendig, weil — besonders bei größeren Mengen Eisen — im Laufe der Titration so viel Wasserstoff-Ionen freiwerden, daß der p_H-Wert der Lösung unter die für die Bildung des Eisenlackes zulässige Grenze absinkt. Es würde also schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes ein Farbumschlag in der Lösung erfolgen.

Aus Tab. 1 (S. 352) sind die bei der Bestimmung des Eisens erhaltenen Werte ersichtlich.

Es wurde anschließend der Einfluß anderer Metalle untersucht, vor allem der des Aluminiums, Titans und Mangans. Wie die in Tab. 2 (S. 352) angeführten Werte beweisen, läßt sich das Eisen neben diesen Metallen gut

titrieren. (Von den beiden letzten Metallen wurden etwa 20—25 mg je Titration zugesetzt.)

Tabelle 1.

mg Fe geg.	mg Fe gef.	mg Fehler
28,64	28,70	+ 0,06
29,30	29,40	+ 0,10
11,70	11,75	+ 0,05
35,80	35,90	+ 0,10
22,35	22,48	+ 0,13
50,80	51,00	+ 0,20
28,20	28,37	+ 0,17
6,99	6,95	— 0,04
15,60	15,63	+ 0,03

Tabelle 2.

mg Fe geg.	mg Fe gef.	mg Fehler	Zusätze
26,55	26,15	— 0,40	7,55 mg Al
15,60	15,63	+ 0,03	16,25 mg Al
35,20	35,24	+ 0,04	17,06 mg Al
28,65	27,95	— 0,70	Mn und Ti
35,63	35,70	+ 0,07	Mn und Ti
17,24	17,10	— 0,14	Mn und Ti
27,70	27,70	0	Mn und Ti
13,74	13,90	+ 0,16	Al, Mn und Ti
45,56	45,30	— 0,26	Al, Mn und Ti

Versuche, nach der erfolgten Bindung des Eisens durch Komplexon und Erhöhung des p_H-Wertes das Aluminium in der gleichen Lösung zu titrieren, ergaben leider kein befriedigendes Ergebnis. Es ist aber durchaus möglich, in aliquoten Teilen einer Probelösung Eisen und Aluminium für sich mit recht guter Genauigkeit zu bestimmen.

Von anderen Metallen stört nur das Zirkonium, weil es in dem in Frage kommenden p_H-Bereich sowohl mit Chromazurol S einen violetten Farblack bildet als auch von Komplexon gebunden wird. Kupfer, Nickel, Kobalt, Cadmium, Blei und die Erdalkalien einschließlich Magnesium stören die Bestimmung nicht, weil sie erst bei höheren p_H-Werten komplexometrisch gebunden werden und Farblacke bilden.

Zusammenfassung.

Es wird über eine komplexometrische Bestimmung des Eisens mit Chromazurol S als Indicator berichtet. Der Indicator bildet mit Fe^{3+} einen blauen bis grünblauen Farblack. Es sind die direkte und auch die umgekehrte Titration möglich. Die Bestimmung des Eisens läßt sich in Anwesenheit größerer Mengen Aluminium, Mangan und Titan durchführen. Bei der Bestimmung von Eisen und Aluminium aus einer Probe

muß jedes Metall für sich in aliquoten Teilen der Probelösung bestimmt werden. Es ergibt sich der Vorteil, daß eine Rücktitration nicht erforderlich ist. Die erhaltenen Werte sind zufriedenstellend.

Literatur.

[1] Cheng, K. L., T. Kurtz and R. H. Bray: Analyt. Chemistry **24**, 1640 (1952); vgl. diese Z. **141**, 53 (1954). — [2] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 38 (1952); vgl. diese Z. **137**, 453 (1952/53). — [3] Flaschka, H.: Mikrochim. Acta **1954**, 361; vgl. diese Z. **144**, 397 (1955). — [4] Schwarzenbach, G., u. A. Willi: Helv. chim. Acta **34**, 528 (1951). — Schwarzenbach, G., u. W. Biedermann: Helv. chim. Acta **31**, 459 (1948).

Prof. Dr. A. Musil, Graz, Universitätsplatz 1 (Österreich).

Aus dem Institut für anorgan. und analyt. Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Ein Beitrag zur Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen.

Von
R. Pietsch.

(Eingegangen am 11. November 1954.)

Anläßlich der Untersuchung der Zusammensetzung von Arsanilatniederschlägen verschiedener Metalle[5] und ihrer Umsetzungsprodukte[6] war eine geeignete einfache, rasche und genaue Bestimmungsmethode für Arsen ausfindig zu machen. Dabei war besonders auf die Anwesenheit von Metallen wie Kobalt, Nickel, Cadmium, Kupfer usw. in den Substanzen Rücksicht zu nehmen. Aus diesem Grunde waren auch verschiedene bekannte Verfahren[3], besonders auch jene, die auf jodometrischer Basis arbeiten[1, 9], nicht anwendbar. Auch mit bromatometrischen Bestimmungsmethoden[8] ergaben sich in diesem Falle Schwierigkeiten.

Es wurde daher eine Bestimmungsmethode für Arsen auf der Tatsache aufgebaut, daß sich Arsenate mittels einer Titration nach Volhard argentometrisch bestimmen lassen[4]. Diese bereits lange bekannte Methode von Eschweiler und Roehrs[2] besitzt den Vorteil, daß sie in Anwesenheit der Metalle Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Mn, Cd und Cu anwendbar ist. Sie hat sich auch bereits anderweitig als zuverlässig erwiesen[7].

Die Überführung des organisch gebundenen Arsens in das anorganische Arsenat erfolgte mittels eines Kjeldahl-Aufschlusses, da dieser hinsichtlich der nachfolgenden Bestimmungsmethode die geringsten Schwierigkeiten bietet. Man muß nur das störende Sulfat-Ion vor

der argentometrischen Arsenatbestimmung entfernen. Um dies glatt bewerkstelligen zu können, wird man trachten, mit wenig Schwefelsäure auszukommen. Man kann dann mit einer Bariumnitratlösung fällen, ohne daß eine merkbare Menge Arsenat mit dem Bariumsulfat bei der Fällung mitgerissen wird, sofern man in einem genügend großen Volumen arbeitet und in der Siedehitze unter starkem Rühren tropfenweise fällt.

Da die Oxydation durch Schwefelsäure allein zu langsam erfolgt und ferner reines phosphorsäurefreies Perhydrol relativ teuer ist, wurde die Oxydation mit Hilfe von konzentrierter Salpetersäure durchgeführt. Diese wird jeweils in kleinen Mengen zugegeben; sie oxydiert die durch die Schwefelsäure zerstörten organischen Substanzen in kurzer Zeit. Ein bloßes portionsweises Abrauchen mit Salpetersäure genügt nicht, vielmehr muß jeweils so lange erhitzt werden, bis die Schwefelsäure stark raucht und erst nach Abkühlen darf wieder neue Salpetersäure zugesetzt werden. Da es sich bei der zugesetzten Salpetersäure nur um geringe Mengen handelt, erfolgt der Aufschluß der Substanzen in kurzer Zeit.

Die Titration selbst erfolgt in der bei Volhard-Titrationen üblichen Weise, nur wird statt Eisen(III)-ammoniumsulfat Eisen(III)-nitrat als Indicator angewandt.

Lösungen. 0,1 n Silbernitratlösung und 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung werden wie üblich bereitet und eingestellt. Fe^{+++}-Indicator: Man versetzt 10 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ mit 10 ml 25%iger Salpetersäure und löst unter Zusatz von 80 ml Wasser.

Arbeitsweise. Man wägt je nach dem Arsengehalt der Substanzen zwischen 50 und 200 mg Probe in einem kleinen Glaseimerchen ein und bringt dieses samt der Substanz in einen Kjeldahl-Kolben. Das Glaseimerchen wirkt dann als Siedestein. Nach Zugabe von einem Kristall Kupfersulfat sowie 1 ml konz. Salpetersäure und 1 ml konz. Schwefelsäure verschließt man mit einer gestielten Glaskugel. Manche Substanzen (Amine und Aminosäuren) werden schon durch die Salpetersäure allein aufgeschlossen, andere erst durch rauchende siedende Schwefelsäure (Phenylarsinsäure). Man erhitzt so lange, bis sich die Substanz unter Aufschäumen der Säure und Dunkelfärbung zersetzt, was spätestens beim Rauchen der Schwefelsäure nach Wegkochen der Salpetersäure erfolgt. Wenn die Schwefelsäure stark geraucht hat, läßt man abkühlen, setzt neuerlich 1 ml konz. Salpetersäure zu und erhitzt wieder, bis die Schwefelsäure raucht. Dies wird wiederholt, bis die organische Substanz restlos zerstört ist und die Lösung blau oder farblos geworden ist, bzw. die Farbe des vorhandenen Metallsalzes angenommen hat. Wenn dies erreicht ist, wird der Inhalt des Kjeldahl-Kolbens quantitativ in ein Becherglas gespült und auf 300 ml mit Wasser verdünnt. Man erhitzt zum Sieden und fällt unter starkem Rühren (Motor) sehr langsam tropfenweise mit einer Lösung von 7 g Bariumnitrat in etwa 50 ml Wasser. Dann läßt man abkühlen und filtriert in einen 500 ml-Maßkolben. Nach dem Auswaschen setzt man 2 Tropfen Methylorangeindicator zu und neutralisiert mit Natronlauge vorsichtig gerade auf die gelbe Farbe. Hierauf setzt man 1 Tropfen Salpetersäure (1:3) zu, wodurch der Indicator gerade nach rot umschlägt. Nun wird die benötigte Menge der gestellten 0,1 n

Silbernitratlösung zufließen gelassen und so lange unter Umschwenken tropfenweise starke Natriumacetatlösung zugegeben, bis ein neuerlicher Tropfen kein weiteres Ausfallen mehr verursacht. Die Lösung besitzt jetzt den p_H-Wert 5. Man füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter in ein ebenfalls trockenes Becherglas. Die ersten durchgehenden trüben Anteile werden verworfen. In einem aliquoten Teil des Filtrates wird mit gestellter Ammoniumrhodanidlösung nach Zugabe des Eisen(III)-indicators das überschüssige Silber zurücktitriert. Falls die Lösung auf Zugabe des farblosen Eisen(III)-indicators braun wird, setzt man so lange noch verdünnte Salpetersäure zu, bis die Lösung wieder farblos geworden ist. 1 ml verbrauchter 0,1 n Silbernitratlösung entspricht 2,497 mg Arsen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Substanz	Einwaage mg	% Arsen theor.	% Arsen gef.
Phenylarsinsäure		37,0	36,9
			36,9
			36,6
Arsanilsäure		34,5	34,7
			34,7
Phenylarsinsäure	188,9	37,0	36,8
	138,8		37,1
p-Methylphenylarsinsäure .	50,9	34,7	35,0
			34,9
Neosalvarsan „Bayer" . .	50,8	18,5—19,5	18,75
	98,1	lt. Angabe	18,4
Arsyléne „Roche"	Pillen	11,0	10,5
		lt. Angabe	10,6
Kupferarsanilat	166,6	25,3	25,4
	175,3	25,3	25,3
p-Aethoxyphenylarsinsäure	80,1	30,4	30,8
	77,0		30,4
Phenylarsinsäure, p.a., Merck	82,1	37,02	36,8
o-Nitrophenylarsinsäure . .	106,8	30,32	30,2
	105,6		30,2

In weiteren Versuchen führten wir Arsenbestimmungen in Gegenwart anderer Metalle sowie in Gegenwart der Halogene Chlor, Brom und Jod durch. Die Metallsalze stören nur dann, wenn sie in so großer Menge vorliegen, daß der Aufschluß zu stoßen beginnt. Die Halogene müssen vor der Arsenbestimmung restlos entfernt werden. Dies gelingt aber leicht, indem man etwas öfter als sonst mit Salpetersäure abraucht. Meist genügt ein 6—10maliges Abrauchen mit 1 ml Salpetersäure. Die in Gegenwart von Metallen und Halogenen erhaltenen Analysenergebnisse zeigt Tab. 2.

Tabelle 2.

Substanz	Begleitsubstanz	% Arsen theor.	% Arsen gef.
Phenylarsinsäure	Zink (Nitrat)	37,0	37,2
Phenylarsinsäure	Kobalt (Nitrat)	37,0	36,7
o-Nitrophenylarsinsäure . . .	Nickel (Chlorid)	30,3	30,5
Arsanilsäure	NaCl	34,5	34,2
Arsanilsäure	NaBr	34,5	34,7
Arsanilsäure	NaJ	34,5	34,3
Phenylarsinsäure	NaCl	37,0	36,8
Phenylarsinsäure	NaBr	37,0	37,1
Phenylarsinsäure	NaJ	37,0	37,1
Arsanilsäure	Phenoldibromid	34,5	34,1
		34,5	34,6
Arsanilsäure	Bromeosin	34,5	34,5
		34,5	34,1
Arsanilsäure	Jodeosin	34,5	34,8
Phenylarsinsäure	Jodeosin	37,0	37,0
		37,0	36,9
Arsanilsäure	Chlorphenolrot	34,5	34,9
Phenylarsinsäure	Chlorphenolrot	37,0	37,0
		37,0	36,8

Zusammenfassung.

Die beschriebene Bestimmungsmethode für Arsen in organischen Substanzen zeigt im Durchschnitt gute Resultate und ist auch in Anwesenheit von Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Mn, Cd, Cu anwendbar, wenn diese in nicht zu großer Menge vorliegen. Die Bestimmung kann auch in Gegenwart der Halogene ausgeführt werden.

Meinem hochverehrten Chef, Herrn Prof. Dr. A. Musil, möchte ich auch an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeit herzlichst danken.

Literatur.

[1] Das-Gupta, H. Nath: J. Indian. chem. Soc. **9**, 203 (1932); vgl. diese Z. **94**, 366 (1933). — [2] Eschweiler, W., u. W. Roehrs: Z. angew. Chem. **36**, 465 (1923). — [3] Heller, K.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **14**, 369 (1934). — [4] Kolthoff, I. M.: Die Maßanalyse Bd. II, S. 232. — [5] Musil, A., u. R. Pietsch: Diese Z. **140**, 421 (1953); **142**, 81 (1954). — [6] Pietsch, R.: diese Z. **142**, 85 (1954). — [7] Sarudi, I.: diese Z. **113**, 248 (1938). — [8] Stickler, W. C.: Analyt. Chemistry **24**, 1219 (1952); vgl. diese Z. **141**, 61 (1954). — [9] Wintersteiner, O.: Mikrochemie **4**, 155 (1926). — Pregl-Roth, Quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 165.

Dr. R. Pietsch, Graz, Universitätsplatz 1 (Österreich).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Wasserstoffperoxyd titriert man nach J. Vulterin und J. Zýka[1] mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in stark alkalischer Lösung auf Grund der Reaktion:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH + H_2O_2 \rightarrow 2K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O + O_2,$$

die quantitativ und praktisch augenblicklich verläuft. Man pipettiert 0,5 ml einer etwa 2%igen Wasserstoffperoxydlösung in einen Titrierkolben und füllt mit etwa 30%iger Kalilauge auf 50 ml auf. Unter ständigem Rühren titriert man mit 0,1 n Kaliumeisen(III)-cyanidlösung (jodometrisch eingestellt). Den Endpunkt kann man mit freiem Auge beobachten, denn der erste Überschuß der Meßflüssigkeit ist an einer schwachen Gelbfärbung der Lösung erkennbar. Allerdings ist die Titration so nur wenig genau. Verläßlich ist dagegen die potentiometrische Titration. Als Anzeigeelektrode verwendet man eine Platindrahtspirale, als Vergleichselektrode die gesätt. Kalomelelektrode. Der Endpunkt der Titration ist durch einen Potentialsprung von etwa 400 mV gekennzeichnet. Das Wendepunktpotential befindet sich bei etwa + 50 mV. Verdünntere Wasserstoffperoxydlösungen titriert man mit 0,01 n Hexacyanoferrat(III)-lösung. 1 ml 0,1 n $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung entspricht 0,001701 g H_2O_2. Die Ergebnisse sind sehr befriedigend und stimmen mit den manganometrischen und jodometrischen gut überein. H. Freytag.

Die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd neben Chromat ist nach Untersuchungen von J. Rynasiewicz[2] nach der *colorimetrischen Methode mit Titansulfat* von G. M. Eisenberg[3] möglich, wenn man das Chromat mit einem basischen Ionenaustauscher abtrennt. Man verwendet den stark basischen Austauscher IRA-400 nach Behandlung mit konzentrierter Kochsalzlösung und Waschen mit Wasser bis zum Erreichen eines p_H-Wertes von 7,0–7,3 im abtropfenden Waschwasser. 20 ml der Wasserstoffperoxyd-Chromatmischung werden mit 2 g des neutralen Ionenaustauschers 10 min lang gerührt. Man läßt das Harz absetzen, zentrifugiert 15 ml der überstehenden Flüssigkeit, entnimmt dem Zentrifugenglas vorsichtig 10 ml und gibt in einen 10 ml-Meßkolben, der 1 ml 0,02%ige Titansulfatlösung in 20%iger Schwefelsäure enthält, so viel dieser Lösung, bis der Meßkolben zur Marke gefüllt ist. Nach dem Umschütteln colorimetriert man in 25 mm-Zellen bei 420 mμ. Enthält die ursprüngliche Lösung Chromat im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-2} molar, behandelt man 20 ml erst mit 4 g Harz bis zur Farblosigkeit und anschließend nochmals mit 2 g frischem Harz. In stark alkalischen Lösungen wird auch Wasserstoffperoxyd im Ionenaustauscher festgehalten. Deshalb arbeitet man immer in neutraler Lösung. K. Brodersen.

Die polarographische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd neben organischen Peroxyden gelingt nach W. M. MacNevin und P. F. Urone[4] aus der Differenz der Polarogramme des Peroxydgemisches in 0,1 n Kaliumchloridlösung und eines

---

[1] Chem. Listy **48**, 619–621 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag u. Fak. f. ökonom. Ingenieurwesen, Prag.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 355—358 (1954). Gen. Electric Co., Schenectady, N. Y.

[3] Analyt. Chemistry **15**, 327 (1943).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 1760–1761 (1953). State Univ., Columbus, Ohio (USA).

zweiten in der gleichen Lösung (etwa 10^{-4} m) nach Zugabe von Titan(IV) (1 mg Titandioxyd in 0,1 ml 1 n Salzsäure und 1 Tr. 6 n Ammoniumhydroxyd für 50 μg Wasserstoffperoxyd in 10 ml), wobei nur Wasserstoffperoxyd gebunden und der Diffusionsstrom bei −1,3 bis −1,4 V entsprechend erniedrigt wird (t = 3—4 sec, m = 1,35 mg sec^{-1}; 1 V Spannungsänderung je 5 min). Mischungen mit 1-Äthylpropyl-, tert.-Butyl-, 3-Cyclohexenyl-, Cyclohexyl- und 2,5,5-Trimethyl-2-hexylhydroperoxyd konnten nach dieser Methode einwandfrei analysiert werden. Der Fehler der Wasserstoffperoxydbestimmung beträgt einige Prozente. K. Cruse.

Gallium. *Der Nachweis mit Salicyliden-o-aminophenol* [1] ist nach V. Patrovský [2] für Ga spezifisch, wenn man gleichzeitig anwesendes Aluminium durch Zugabe von Natriumborfluorid maskiert. Gallium gibt eine intensiv gelbe *Fluorescenz* mit einem Stich ins Grüne. Der optimale p_H-Bereich ist 4,5—5,5. 0,08 mg Ga in 50 ml Lösung sind noch an der Fluorescenz mit freiem Auge zu erkennen, im UV-Licht steigt die Empfindlichkeit auf das 5fache. Der Nachweis gelingt neben der 1000fachen Menge Al. Auch Be, Zr und Sc werden durch Fluorid maskiert. Farbige Ionen wie Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, $Fe(CN)_6^{3-}$, MnO_4^- müssen abwesend sein. Zn und In stören in großen Konzentrationen. Man versetzt 50 ml der zu untersuchenden Lösung mit 1 g Natriumacetat und einigen Tropfen Essigsäure (p_H 4,5—5,0), fügt 0,5 ml der 0,05%igen alkoholischen Reagenslösung zu und beobachtet die Fluorescenz im UV-Licht. — *Zum Galliumnachweis in Aluminium* löst man 1—3 g Probe in Salzsäure, entfernt den größten Teil des Aluminiums als Chlorid durch Einleiten von HCl-Gas und extrahiert das Gallium aus der stark salzsauren Lösung mit Äther. Der Äther wird verdampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat versetzt man mit Natriumacetat bis zur schwach sauren Reaktion, gibt 0,5 ml Reagenslösung und einige ml Fluoroboratlösung zu (diese enthält in 100 ml 1,8 g Borax + 3,2 g Natriumfluorid und ist mit Essigsäure angesäuert) und prüft die Fluorescenz. — Von *Bauxiten oder Silicaten* werden 3—5 g mit Schwefelsäure-Flußsäure abgeraucht, der Rückstand wird mit Na_2CO_3-Lösung ausgelaugt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, zur Kristallisation verdampft und von dem abgeschiedenen Aluminium- und Natriumchlorid abfiltriert. Hierauf extrahiert man mit Äther und verfährt weiter wie oben. — *Von Sphalerit* löst man 5—10 g in Königswasser, filtriert $PbSO_4$ ab, fällt aus dem neutralisierten Filtrat Cu, Al, Sb, In und Ga mit Pyridin oder Urotropin, löst den Niederschlag in Salzsäure und extrahiert aus der 20%igen HCl enthaltenden Lösung das Gallium mit Äther.

Zum Mikrokristallnachweis von Gallium in Gegenwart von Aluminium eignet sich nach A. Wold, J. H. Baird und Ch. R. Hough [3] die Abscheidung als monoklines Galliumacetylacetonat, das beim Erhitzen oder Umkristallisieren aus Äthylacetat in eine orthorhombische Form übergeht. Aluminium bildet ebenfalls monokline Kristalle, die aber bei den folgenden Operationen keine Umwandlung erfahren. Man kann Gallium von Aluminium trennen, indem man Gallium aus 6 n salzsaurer, acetylacetonhaltiger Lösung mit Äther ausschüttelt. Über 90% des vorhandenen Galliums, aber weniger als 2% des Aluminiums gehen in den Ätherextrakt. Zum Galliumnachweis schüttelt man den Extrakt 4—5mal mit 10 ml 0,7 m Ammoniaklösung und läßt die abgetrennte organische Phase eindunsten. Galliumacetylacetonat kristallisiert in charakteristischen 6seitigen monoklinen Prismen aus, die durch

[1] Vgl. Z. Holzbecher, Z.: Chem. Listy **47**, 680 (1953); vgl. diese Z. **142**, 380 (1954).

[2] Chem. Listy **48**, 537—538 (1954) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. für Metalle, Panenské Břežany (ČSR).

[3] Analyt Chemistry **26**, 546—548 (1954). Hofstra College, Hempstead, N. Y., und Polytechn. Inst., Brooklyn, N. Y. (USA).

Umkristallisieren aus Äther oder Äthanol in Gegenwart von Norit gereinigt werden können. Beim Erhitzen auf 85° C verwandeln sich die Kristalle in 4eckige orthorhombische Formen. Aluminiumacetylacetonat kann aus der wäßrigen Phase erhalten werden, wenn man den p_H-Wert mit verdünnter NH_3-Lösung auf 7,2 bringt. A. Kurtenacker.

Zur Trennung und Bestimmung von Gallium extrahieren G. W. C. Milner, A. J. Wood und J. L. Woodhead[1] das Element als Chlorid aus saurer Lösung. Bromid und Jodid sind weniger geeignet. Um Verluste durch Verdampfen von Galliumchlorid zu vermeiden, wird das Metall am besten in Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst und dann ein Überschuß von Ammoniumchlorid zugegeben. Zur Extraktion, besonders für die Ga U-Trennung, wird Äthyläther verwendet, aber auch manche Ketone sind gut geeignet, da sie weniger empfindlich gegenüber der Zusammensetzung der Lösung sind. Das Gallium wird dann mit Camphersäure bei p_H 3,3 gefällt, getrocknet und gewogen. Weniger als 3 mg werden besser durch Titration mit $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung bestimmt. — *Ausführung.* 2 g der Probe werden unter Erwärmen in 25 ml Salpetersäure (D 1,42) gelöst. Man gibt 20 ml Schwefelsäure (D 1,84) hinzu, erhitzt bis Nebel von SO_3 entweichen, und füllt im Meßkolben auf 100 ml auf. Ein aliquoter Teil, wechselnd für 1—80% Ga von 100—10 ml, wird mit 20%iger Schwefelsäure auf 100 ml verdünnt, mit 20 g NH_4Cl versetzt und dreimal mit je 50 ml-Portionen Diäthyläther extrahiert, welcher auf je 100 ml mit 100 ml 20%iger Schwefelsäure + 20 g NH_4Cl ausgeschüttelt war. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit einer Lösung, die 20 Volum-% Schwefelsäure und 20% NH_4Cl enthält, gewaschen und unter Nachspülen mit 25 ml einer 20%igen Schwefelsäure in ein Becherglas gebracht. Der Äther wird abgedampft und der Rest im Meßkolben auf 50 ml verdünnt. Zu einem aliquoten Teil mit etwa 50 mg Ga gibt man 3 Tropfen Thymolblauindicator und fügt so lange 8 n Ammoniak zu, bis der Indicator nach gelb umschlägt (p_H 2,8). Nun versetzt man mit 25 ml einer Pufferlösung, dargestellt durch Mischen von 100 ml m Ameisensäurelösung mit 50 ml m Ammoniumformiatlösung. Weiter werden 1 g Hydroxylammoniumchlorid, 200 ml Wasser und 50 ml der kochenden Pufferlösung, die 1 g Camphersäure enthält, zugegeben. Man kocht noch 2 min, läßt 1 Std warm stehen, filtriert durch Glasfiltertiegel Nr. 4, wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser, trocknet bei 110° C und wägt (Faktor auf Ga 0,213). Zur *maßanalytischen Bestimmung von Gallium* wird mit Hilfe eines p_H-Meters durch Zugabe von Ammoniak in der wäßrigen Lösung der p_H-Wert 2,3 eingestellt, 1 Tropfen einer 0,5%igen Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 2 Tropfen Indicatorlösung (0,200 g 3,3′-Dimethylnaphthidin in 100 ml Äthanol) zugegeben und mit eingestellter 0,0075 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung, die 0,20 g Na_2CO_3 im Liter enthält, titriert. Wenn die rote Farbe des Indicators verschwindet, wird die Maßlösung nur noch tropfenweise zugesetzt, bis eine fahlgrüne Färbung für 5 sec bestehen bleibt. Mit den Reagenzien wird ein Blindwert ermittelt. G. Denk.

Germanium. Nach A. K. das Gupta und C. K. N. Nair[2] läßt sich *vierwertiges Germanium* auch ohne vorherige Reduktion, wie sie nach der Methode von D. Cozzi und S. Vivarelli[3] erforderlich ist, *polarographisch bestimmen.* Wird $7 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ m Germaniumlösung in einer von Sauerstoff befreiten 1 m Ammonium-

[1] Analyst (London) **79**, 272–279 (1954). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Didcot, Berks. (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 287—291 (1953). Nation. Chem. Laborat., Poona (Indien).

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 594 (1951); vgl. diese Z. **135**, 44 (1952).

chloridlösung mit 0,5 n Ammoniumhydroxyd im Liter bei 0,01% Gelatinegehalt polarographiert (t = 2,8 sec, m = 1,61 mg sec^{-1}), so weist das Polarogramm zwei Stufen auf, deren Halbstufenpotentiale bei — 1,45 bzw. — 1,70 V liegen, und deren Höhen der Konzentration proportional sind. Die Gelatinekonzentration, das Verhältnis von Ammoniumchlorid zu Ammoniumhydroxyd, sowie die Leitsalzkonzentration überhaupt beeinflussen das Polarogramm deutlich. Genauere Angaben über die Konzentrationsproportionalität der Stufenhöhe und über die Elektrodenreaktionen werden nicht gemacht.

P. Valenta und P. Zuman[1] weisen auf Grund der vorstehenden Bemerkung von A. K. das Gupta und C. K. N. Nair[2] besonders auf die Natur der zwei Reduktionsstufen von vierwertigem Germanium hin, die polarographisch in 0,1 n Ammoniak-Ammoniumchloridpufferlösung (1 : 1) erhalten werden. Nur die erste Stufe, der Vier-Elektronenreduktion zugehörig, ist demnach eine echte Diffusionsstromstufe und allein für die Analyse auswertbar. Die zweite Stufe tritt hauptsächlich bei höheren Konzentrationen auf ($> 3 \cdot 10^{-5}$ m) und ist von der Tropfzeit abhängig. Sie ist daher eine katalytische Wasserstoffstufe und zur Analyse ungeeignet. — Zur Germaniumanalyse wird demnach empfohlen, nicht die Summe beider Stufen höhen, sondern nur die der ersten zu verwenden, oder überhaupt unter Bedingungen zu arbeiten, unter denen die zweite Stufe nicht erscheint. Am besten hat sich die Polarographie in 0,1 m Lösung von äthylendiamintetraessigsaurem Natrium bei p_H 6—8 bewährt[3]. Auch in hohen Konzentrationen (bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ m) sind dann gut entwickelte Stufen auswertbar, die durch Zn und As^{III} nicht gestört werden.

K. Cruse.

Zur Mikrobestimmung von Germanium läßt sich nach Untersuchungen von G. Bartelmus und F. Hecht[4] die *Fällung als GeS_2 mit Thiacetamid* an Stelle von Schwefelwasserstoff verwenden. Man fällt aus 6 n schwefelsaurer Lösung mit 5%iger Lösung von Thioacetamid und bestimmt anschließend als Oxingermano-12-molybdat[5]. Auch mit „*Dibrom-Oxin*" (5,7-Dibrom-8-oxychinolin) ist die Fällung des *Germaniums* ähnlich wie mit Oxin möglich und erlaubt *makro- und mikroanalytische Bestimmungen*. Man versetzt zur Mikrobestimmung 1 ml der Ge(IV)-chloridlösung (etwa 250 μg Ge) mit 0,3 ml 3%iger Ammoniummolybdatlösung und 0,3 ml 2 n Schwefelsäure, verdünnt nach 10 min mit Wasser auf 4 ml, fügt 2 ml konz. Salzsäure und 2 ml einer Lösung von 0,6 g Dibromoxin in 100 ml Salzsäure (1 : 1) zu, filtriert nach 1 –2 Std mit einem Filterstäbchen und wägt. Der empirische Umrechnungsfaktor für Ge ist 0,02289. Die erreichbare Genauigkeit beträgt ± 2%. Auch bei Anwendung der Destillation des Germaniums als $GeCl_4$ nach W. Geilmann und K. Brünger[6] im Kohlendioxydstrom ist die *mikroanalytische* Germaniumbestimmung durch anschließende Fällung als Oxin-Germanododekamolybdat möglich.

Nach M. Lederer[7] kann *Germanium(IV) papierchromatographisch* von Arsen(III) und (V), Eisen, Nickel und anderen Elementen abgetrennt werden, wenn

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 591—593 (1054). Akad. Wiss., Prag.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 287 (1953); vgl. vorstehendes Referat.

[3] Valenta, P., und P. Zuman, Chem. Listy **46**, 478 (1952); vgl. diese Z. **140**, 279 (1953).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 148—162. Univ. Wien.

[5] Hecht, F., u. G. Bartelmus: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 466 (1951); vgl. diese Z. **135**, 423 (1952).

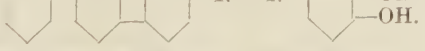
[6] Z. anorg. allg. Chem. **196**, 312 (1931); vgl. diese Z. **93**, 152 (1933).

[7] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 132—133 (1954). Inst. du Radium, Paris.

man mit n Salzsäure gesättigtes Butanol als Lösungsmittel verwendet. Bei absteigender Technik erhält man für Germanium die R_f-Werte 0,25–0,29 (für Fe 0,15, Ni 0,1, As^V 0,84, As^{III} 0,52). Die Sichtbarmachung der Germaniumflecken kann durch Besprühen mit Ammoniummolybdatlösung und anschließende Behandlung mit Stannitlösung in 5 n Natronlauge oder durch Besprühen mit alkoholischer Oxinlösung und Beobachtung im UV-Licht oder durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas und 0,01 n Silbernitratlösung erfolgen. K. Brodersen.

I.-M. Ladenbauer, L. K. Bradacs und F. Hecht[1] verwenden die bekannte Reaktion mit *Phenylfluoron (9-Phenyl-2,3,7-trioxy-6-fluoron) zum papierchromatographischen Nachweis von Germanium*. In saurer Lösung tritt bei Anwesenheit dieses Elements ein Umschlag von gelb nach rot ein. Man läßt 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung auf dem Papier (Whatman Nr. 1 oder Sch. & Sch. Nr. 2043b) kurz eintrocknen, hängt das Papier zur Sättigung mit dem Lösungsmitteldampf 1 Std in einen Zylinder, auf dessen Boden sich 50 ml n-Butanol + 10% Bromwasserstoffsäure befinden und hängt nun das Papier zur Entwicklung im absteigenden Verfahren in den Lösungsmitteltrog. Nach 4–24 Std wird bei Zimmertemperatur getrocknet und mit einer 0,05%igen Lösung von Phenylfluoron in einem Gemisch von 75 Volumteilen Äthanol und 25 Volumteilen Salzsäure (D 1,19) besprüht. Außer vom Germanium wurden von einer Anzahl anderer Elemente die R_f-Werte bestimmt. Die Trennung des Germaniums von Hg^{II}, Pb, Cu, Bi, Cd, Sb^{III}, As^{III} Sn^{II}, Ni, Co, Fe^{III}, Cr^{III}, Mn^{II}, Al und Zn gelingt befriedigend bei Laufzeiten von 4–36 Std. Das Verfahren ist besonders geeignet zum *Nachweis kleiner Mengen Germanium in Mineralien*. So wurde 1 g eines Zinkblendekonzentrates (0,054% Ge) mit 8 g Na_2O_2 aufgeschlossen, mit 50 ml Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure unter Eiskühlung bis zur Normalität 6 n versetzt. Nach der Filtration von der Gangart wird mit 6 n Schwefelsäure gewaschen, in das Filtrat 1 Std H_2S eingeleitet, durch ein Filterstäbchen filtriert, mit 6 n Schwefelsäure, die mit H_2S gesättigt ist, gewaschen und der Niederschlag in Ammoniak gelöst. Die Lösung wird eingedampft und 2mal mit konz. Salpetersäure abgeraucht. Der GeO_2-haltige Rückstand wird in 10 Tropfen konz. Ammoniak gelöst und diese Lösung chromatographiert, wobei nach dem Besprühen mit Phenylfluoronlösung deutlich die rosaroten Flecken des Germaniums auftreten. — I.-M. Ladenbauer und F. Hecht[2] untersuchen die *Eignung verschiedener Lösungsmittelgemische* für die vorstehend beschriebene *papierchromatographische Abtrennung des Germaniums*. Die Laufzeit beträgt im allgemeinen 4, in einzelnen Fällen aber bis zu 40 Std. Mit einem Gemisch aus 90 ml Isopropylalkohol und 10 ml 8 n Salpetersäure wurde gute Trennung von den Ionen Ag, Pb, Cu, Cd, Co, Ni, Fe^{III}, Mn^{II}, Zn, Cr^{III}, Al, Arsenat, Molybdat, Chromat, Vanadat und Phosphat erzielt. Ähnlich verhielt sich n-Butylalkohol, der mit 10%iger Salpetersäure gesättigt war. Als weniger befriedigend erwiesen sich Gemische aus Salpetersäure und Amylalkohol bzw. Cyclohexanon und Cyclohexanon/Wasser. Ungeeignet war das Gemisch Äthylalkohol/Salpetersäure.

Lösungen von Germaniumoxyd reagieren mit o-Diphenolen höheren Molekulargewichts unter Bildung einer gefärbten unlöslichen Phenylgermaniumsäure. Nach P. Bévillard[3] erwies sich als besonders empfindlich zum Nachweis von Germanium das Dioxy-3,4-Phenylazotriphenyl, von der Formel



[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 388–396. Univ. Wien.
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 397—402.
[3] C. R. Acad. Sci. (Paris) **239**, 59—61 (1954).

Die Verbindung wird erhalten durch Auflösen von 5 g p-Aminotriphenyl in 50 ml Eisessig und Diazotieren mit der theoretisch notwendigen Menge $NaNO_2$, gelöst in möglichst wenig H_2O. Man läßt die Flüssigkeit nach der Filtration in eine Lösung von Brenzcatechin und Ammoniumacetat tropfen. Die gelbe alkoholische Lösung des aus Alkohol umkristallisierten Niederschlags, gibt in salzsaurer Lösung mit Germanium einen blauvioletten Niederschlag, besonders gut sichtbar nach dem Verdünnen mit Wasser. Die Verbindung löst sich in Nitrobenzol mit roter Farbe. Mit der Reaktion können noch 1—2 mg Ge im Liter nachgewiesen werden.

Über die Reaktionen von Germanium mit o-Diphenolen und die quantitative Bestimmung des Germaniums mit diesen Reagenzien macht P. Bévillard[1] neue Mitteilungen[2]. Die Empfindlichkeit der Reaktionen liegt bei etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Ge/ml. Oxydierende und reduzierende Kationen stören, ebenso Ag, Au, Ba, Tl, W, Sb und MnO_4^-. Die Darstellung einiger geeigneter Reagenzien wird beschrieben, z. B. von Dioxy-1,2-naphtalin-diphenylcarbinol, Trioxy-2,3,4-triphenylcarbinol, Natriumdioxy-3,4-azobenzolsulfonat-4′, Dioxy-3,4-phenyl-4′-azobenzol, p-Oxyphenyl-1,4′-dioxy-3,4-azobenzol,Tetraoxy-3,4,3′,4′,-dibenzolbenzidin und Dioxy-3,4-benzolaminooxydiphenyl. — *Analysenvorschrift.* Die Bestimmungen können colorimetrisch oder gravimetrisch ausgeführt werden. Für die colorimetrische Analyse eignet sich das Natrium-dioxyazobenzol. Man nimmt die Eichkurve auf mit Lösungen, die äquimolekulare Mengen an Ge und dem Reagens enthalten. Zu jeder Lösung gibt man $^1/_{10}$ ihres Volumens an konz. Salzsäure, läßt nach dem Zusammengießen 24 Std bei konstanter Temperatur stehen und mißt dann mit λ = 525 mμ. Analog werden Lösungen mit unbekanntem Gehalt an Ge analysiert. Die gravimetrische Bestimmung kann mit Dioxy-3,4-azobenzol erfolgen: Zu 5 ml der Analysenlösung mit etwa 20 mg Ge gibt man 30 ml der Reagenslösung (1 g in 100 ml 95%igem Alkohol) und 6 ml konz. Salzsäure. Der Niederschlag wird filtriert, mit schwach salzsaurem Wasser gewaschen, erst bei 100° C getrocknet und schließlich bei 900—1000° C zu GeO_2 verglüht.

Zur Bestimmung von Spuren von Germanium, besonders in Silicaten, extrahieren W. A. Schneider jr. und E. B. Sandell[3] das Element als Chlorid aus 9 m salzsaurer Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff[4]. Nachdem das Germanium wieder in eine wäßrige Lösung zurückgeführt ist, wird es nach Zusatz von *Phenylfluoron* (2,3,7-Trioxy-9-phenyl-6-fluoron) *photometrisch gemessen*. Es können so noch 0,05—0,1 μg Ge in 0,5 g der Probe bestimmt werden. Vanadat und andere Oxydationsmittel stören, sie können durch $FeSO_4$ reduziert werden. Die Lösung soll frei von Nitrat sein. Andere Elemente stören nicht. — *Ausführung.* 20—25 ml der Lösung mit 0,5—10 μg Ge, die 8—9 m an Salzsäure ist, werden 2 min mit 10—15 ml Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt; die Temperatur soll unter 20° C liegen, um $GeCl_4$-Verflüchtigung zu vermeiden. Um geringe Mengen der wäßrigen Lösung im CCl_4-Extrakt zu entfernen, wird dieser mit 3—5 ml einer mindestens 9 m Salzsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wird nun mit 6 ml Wasser (bei mehr als 5 μg Ge entsprechend mehr) extrahiert. Von der wäßrigen Phase werden 5 ml in einen 10 ml-Meßkolben pipettiert, 1 ml einer Lösung von Gummi arabicum (1 g in 200 ml) und genau 3 ml der Phenylfluoronlösung zugegeben, erhalten durch Auflösen von 50 mg Phenylfluoron in 40 ml konz. Salzsäure und Verdünnen mit Alkohol auf 250 ml. Man füllt zur Marke auf, läßt 1 Std bei höchstens 25° C stehen

[1] Bull. Soc. chim. France **1954**, 307—314. Faculté des Sciences, Paris.
[2] Frühere Mitteilungen vgl. diese Z. **137**, 227 (1952); **140**, 379 (1953).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 263—268. Univ. Minneapolis, Minn. (USA).
[4] Vgl. W. Fischer und W. Harre, Angew. Chem. **64**, 600 (1952).

und ermittelt die Lichtdurchlässigkeit bei 510 mμ im Vergleich zum reinen Lösungsmittel. – *Zum Aufschluß von Silicaten* erhitzt man 0,5 g mit 3 ml Schwefelsäure (1 : 1), 0,5 ml konz. Salpetersäure und 5 ml Flußsäure bis Nebel von SO_3 entweichen, fügt 2–3 ml Wasser zu und raucht wieder ab. Das Verfahren wird noch einmal wiederholt, dann wird der Rückstand mit 5 ml Wasser versetzt und bis knapp zum Sieden erhitzt. Die Mischung wird in einen Scheidetrichter gebracht und mit 5 ml konz. Salzsäure nachgespült. Nach etwa $^1/_2$ Std gibt man 10 ml konz. Salzsäure dazu und extrahiert wie oben beschrieben mit CCl_4. G. Denk.

Zirkonium. *Beim Nachweis von Zirkonium mit Morin* stören farbige Ionen, weil sie die Fluorescenz des Zirkonkomplexes im UV-Licht stark vermindern. Diesen Nachteil versuchte Gy. Almássy[1] durch Reduktion des Morins in salzsaurer Lösung mit Zink zu beheben. Dabei beobachtete er, daß in zirkonfreier Probe Morin sehr rasch rot wird, der Zirkonkomplex aber auch nach 10–15 min gelb bleibt. Der Nachweis geringer Zr-Mengen ist aber so nicht einwandfrei, weil die Blindprobe eine abweichende Farbe besitzt. Die weitere Beobachtung, daß anwesende Kupfer-Ionen die Reduktion des Morins verhindern, ermöglicht jedoch einen exakten Nachweis von Zirkonium. – Man gibt zu 1 ml der Probelösung bzw. 1 ml Wasser je 0,5 ml 1 : 1 verdünnte Salzsäure, einen Tropfen 1%iger Kupfersulfatlösung und wenig Zinkstaub. Nach etwa einer halben Minute werden 2 Tropfen einer 0,5%igen alkoholischen Morinlösung zugegeben, wodurch die Zr enthaltende Lösung gelb wird, die Vergleichslösung aber beinahe farblos bleibt. Die Erfassungsgrenze beträgt 1 μg Zr. Phosphat und Fluorid dürfen nicht zugegen sein. Fe^{3+}, Ti^{4+}, VO_3^-, MnO_4^-, CrO_4^{2-} bilden nach der Reduktion nur schwach gefärbte Ionen, sie stören daher kaum. J. Plank.

Nach E. L. Colichman und W. H. Ludewig[2] läßt sich *Zirkonium* gut *polarographisch* bestimmen, wenn in Methanol analysiert wird, da dann gut reproduzierbare und nicht durch Wasserstoffabscheidung gestörte[3] Reduktionsstufen auftreten und auch die Beschränkung auf einen engeren p_H-Bereich entfällt. Das Polarogramm von Zirkonsulfattetrahydrat in 0,1 m Lithiumchloridlösung in Methanol ($t = 4{,}02$ sec, $m = 1{,}79$ mg sec^{-1} im offenen Stromkreis, $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}86$ $mg^{2/3}$ $sec^{-1/2}$, 50 cm Hg-Säule, 25 °C, 5 min mit Stickstoff durchperlt) besitzt 2 irreversible Reduktionsstufen bei $E_{1/2}$ –1,25 bzw. –1,55 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen, deren Gesamthöhe in $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösung der Konzentration linear proportional ist. Zirkonylchloridlösungen liefern nur eine meßbare Stufe bei $E_{1/2}$ –1,4 V, deren Höhe ebenso wie die der ersten Stufe des Sulfats stärker als die Konzentration abnimmt. Einige Zehntel Prozent Wassergehalt stören die Analyse nicht. K. Cruse.

Für die quantitative Bestimmung von Zirkonium untersuchten R. Belcher, A. Sykes und J. C. Tatlow[4] *das Verhalten von Mandelsäure, p-Brommandelsäure und von fluorierten Mandelsäuren.* Von den untersuchten Fluorderivaten, nämlich den drei Fluormandelsäuren und den drei Trifluormethyl mandelsäuren, erwiesen sich nur die p-Fluor- bzw. p-Trifluormethylmandelsäure als geeignet; die erste kann zur Fällung von 6 mg Zirkon, die letzte von 6–88 mg Zirkon in 100 ml Lösung ver-

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 76–77 (1954) [Ungarisch]. Medizin. Univ., Debrecen (Ungarn).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1909–1910 (1953). Calif. Res. and Development Co., Livermore, Calif. (USA).

[3] Laubengayer, A. W., and R. B. Eaton: J. Amer. chem. Soc. **62**, 2704 (1940).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 34–47 (1954). Univ. Edgbaston, Birmingham (England).

wendet werden. Jedoch ist die p-Brommandelsäure ein besseres Reagens. Versuche, die Niederschläge, die man mit Brommandelsäure bzw. den fluorierten Mandelsäuren gefällt hat, direkt zur Wägung zu bringen, ergeben keine guten Resultate. Beim Verglühen zu ZrO_2 erhält man richtige Werte. Verwendet man einfache Mandelsäure als Fällungsmittel, so kann man den Niederschlag direkt wägen. Man benutzt dann den empirischen Faktor 1,0145; beim Verglühen erhält man jedoch ebenfalls bessere Werte. — *Ausführung.* Man gibt die Reagenslösung (1 m bei Mandelsäure, 0,1 m bei Brommandelsäure, 0,1—0,57 m bei Fluormandelsäure) zu einer mit Salzsäure angesäuerten Zirkonylchloridlösung, erhitzt 20—100 min auf etwa 90° C, kühlt ab und filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel. Zum Trocknen des Niederschlags erwärmt man den Tiegel 1 Std auf 105—115° C; will man verglühen, so erhitzt man auf 900—950° C. Barbara Grüttner.

Zur gewichtsanalytischen Zirkoniumbestimmung kann nach J. J. Klingenberg, P. N. Vlannes und M. G. Mendel[1] die bereits von M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Ragava Rao[2] empfohlene *Benzilsäure als Fällungsreagens* dienen. Die Fällung ist nach den neuen Untersuchungen auch in stark salzsauren Lösungen (z. B. 15 ml Salzsäure auf 150 ml Lösung) quantitativ, wenn gleichzeitig eine größere Benzilsäurekonzentration angewendet wird. In der 10%ig. konz. Salzsäure enthaltenden Lösung stören Th, Ti und V. Dagegen können die in schwach saurer Lösung[2] störenden Metalle Fe und Sn hier zugegen sein. Ohne schädlichen Einfluß sind ferner: Al, Ca, Ba, Cu, Ni, Mn, Bi, Ce, Zn und U. Die Genauigkeit nach Verglühen zu ZrO_2 beträgt ± 1%, die direkte Wägung als Zirkonbenzilat ist nicht möglich. — *Ausführung.* Die 1—60 mg Zirkon enthaltende Lösung wird in einem 250 ml-Becherglas mit 15 ml 12 n Salzsäure versetzt, auf 50 ml mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und 100 ml einer heißen 2%igen Benzilsäurelösung zugegeben. Man hält 10 min auf 95° C, wobei sich die milchige Trübung zu einem festen, körnigen Niederschlag zusammenballt, filtriert, wäscht 6mal mit heißem Wasser und verglüht bei 1000° C.

Eine volumetrische Methode der Zirkonbestimmung beschreiben M. R. Verma und S. D. Paul[3]. Man fällt nach der Methode von Klingenberg[4] als Zirkon-p-chlormandelat, filtriert und wäscht in einem Glasfiltertiegel. Nach dem Lösen in heißer Ammoniaklösung säuert man an, kocht 15 min lang mit einem Überschuß eingestellter Cer(IV)-sulfatlösung und titriert den Überschuß mit Eisen(II)-sulfatlösung und Ferroin als Indicator zurück. 1 Mol Zirkonchlormandelat verbraucht 8 Mole Cersulfat. In der gleichen Weise ist auch die Zirkonfällung mit p-Brommandelsäure volumetrisch bestimmbar.

Zur komplexometrischen Zirkonbestimmung versetzt man nach G. W. C. Milner und P. J. Phennah[5] die Probe mit einem Überschuß an eingestellter Komplexonlösung und titriert mit Eisen(III)-chloridlösung unter Verwendung von Salicylsäure als Indicator zurück. 100 mg Zirkon lassen sich mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen. Auch neben *Uran* ist die Bestimmung möglich, wenn man vorher das Zirkon aus perchlorsaurer Lösung mit Mandelsäure fällt. — *Ausführung.*

[1] Analyt. Chemistry **26**, 754—756 (1954). Xavier Univ., Cincinnati, Ohio (USA).

[2] J. Indian chem. Soc. **28**, 257 (1951); vgl. diese Z. **138**, 199 (1953).

[3] Nature (London) **173**, 1237 (1954). Nation. Phys. Lab., New Delhi (Indien).

[4] Oesper, R. E., und J. J. Klingenberg, Analyt. Chemistry **21**, 1509 (1949); J. J. Klingenberg und R. A. Papucci, Analyt. Chemistry **24**, 1861 (1952); vgl. diese Z. **131**, 446 (1950); **141**, 72 (1954).

[5] Analyst (London) **79**, 475—482 (1954). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Didcot, Berks. (England).

Zur salzsauren zirkonhaltigen Lösung gibt man einen Überschuß 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäurelösung, die gegen eine 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung mit Salicylsäure als Indicator eingestellt wurde. Anschließend gibt man ein paar Tropfen Kresolrotindicator, Ammoniak bis zur Gelbfärbung und 3 g Ammoniumacetat zu, bringt auf p_H 5–6, verdünnt auf 200 ml, erhitzt 2 min lang zum Sieden, kühlt ab, löst 0,2 g Salicylsäure und titriert mit 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung. Für Mengen von weniger als 30 mg Zirkon verwendet man 0,02 m Komplexon- und Eisen(III)-chloridlösungen. – Zur Bestimmung neben Uran löst man den mit Mandelsäure erhaltenen, abfiltrierten und gewaschenen Zirkonniederschlag in 25%iger Schwefelsäure und verfährt weiter wie beschrieben.

Die colorimetrische Zirkonbestimmung mit Thoron, 1-(o-Arsenophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure, hat A. D. Horton[1] für Mengen von 10–100 μg Zr ausgearbeitet. Die Genauigkeit beträgt im 10 μg-Bereich 5,7%, im 100 μg-Bereich 2,9%. Man colorimetriert im Absorptionsmaximum bei 555 mμ. Hafnium gibt die gleiche Färbung wie Zirkon, diese ist jedoch charakteristisch schwächer. 1 μg Zr ist colorimetrisch äquivalent 2,1 μg Hf. (1 Mol Zr ≈ 1,05 Mol Hf!) Es stören: Fe^{+++}, Cr^{+++}, Ti^{4+}, U^{4+}, Sn^{++}, Sn^{4+}, MnO_4^- bei 10fachem Überschuß, Phosphat jedoch schon bei Anwesenheit von 1 μg auf 10 μg Zr, von F^- darf höchstens 1 μg auf 100 μg Zr zugegen sein, von CrO_4^{--} nur 0,5 μg. Mehr als 0,5 ml 70%ige Perchlorsäure in 10 ml Lösung stören die Zirkon-Thoronfärbung durch Ausfällung. — *Ausführung.* Man bringt die 10—100 μg Zr enthaltende Untersuchungslösung in einen 10 ml-Meßkolben und fügt bei Anwesenheit von Fe^{+++}, Sn^{++++} oder CrO_4^{--} 5 Tropfen Hydroxylaminhydrochloridlösung zu. Nach dem Zugeben von 7 Tropfen konz. Salzsäure und 1 ml 0,2%iger Thoronlösung füllt man mit Wasser zur Marke auf, erhitzt 5 min im Wasserbad auf 75–80° C, kühlt ab und colorimetriert gegen eine zirkonfreie Vergleichslösung bei 555 mμ.

F. S. Grimaldi und Ch. E. White[2] empfehlen *zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Zirkonium* das *Quercetin* als Reagens. 0,1–50 μg ZrO_2 lassen sich in 0,5 n salzsaurer Lösung bestimmen. Es bilden sich dabei gefärbte 2:1 und 1:1 Quercetin-Zr-Komplexe, deren Beständigkeitskonstanten zu $0{,}33 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ bestimmt wurden. Bei Bestimmung von 5–25 μg ZrO_2 in 25 ml stören nicht: 0,5 g Na^+, K^+, und NH_4^+; 0,1 g Rb^+, Cs^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++} Ag^+, Pb^{++}, Tl^+, Mn^{++} und As^{+++}; 0,05 g La und Y sowie 0,004 g Eu, Yb, Gd und Dy, 0,5 g Acetat und 0,2 g Bromid stören auch nicht. Dagegen stören Oxalat, Fluorid, Phosphat, Sc, Ga, Hg[I], Ti, Hf, Th, Ge, Sn, V, Cr, Mo, W, Fe, Sb, Nb und Ta. Niob und Tantal, welche mit Quercetin im Gegensatz zu Titan und Zirkon Fällungen bilden, lassen sich so abtrennen. Alle genannten Störungen werden umgangen, wenn man in heißer salzsaurer Lösung mit „Azoarsonsäure" (p-Dimethylaminoazophenylarsonsäure) das Zirkon ausfällt. Wird die Lösung bei 70–90° C filtriert, dann lassen sich μg-Mengen Zr von mg-Mengen Ti trennen, die nicht mitgefällt werden. Fluorid muß vor der Fällung durch Abrauchen mit Perchlorsäure, besser jedoch durch eine alkalische Schmelze, Auslaugen mit Wasser und Filtrieren, entfernt werden. — *Ausführung.* In einem Platintiegel schmelzt man 200 mg der Probe mit 3 g eines Gemisches aus wasserfreiem Kaliumcarbonat und Borax (3:1), hält 30 min im Schmelzfluß, laugt nach Abkühlen mit 50 ml Wasser aus, spült Tiegel und Deckel mit je 10 ml Wasser ab, gibt 10 ml 50%ige Kalilauge zu den 70 ml Lösung, außerdem noch 5 ml Eisen(III)-chloridlösung (1 ml enthält 1 mg Fe) und

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1331–1333 (1953). Nation. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1886–1890 (1953). U. S. Geol. Survey, Washington, und Univ. Maryland, College Park, Md. (USA).

digeriert 1 Std lang auf dem Dampfbad. Dann filtriert man, wäscht mit 1%iger KOH-Lösung, löst den Niederschlag in 10 ml heißer Salzsäure (1 : 1) auf dem Filter, wäscht mit Wasser nach, gibt 5 ml einer 0,3%igen Lösung von p-Dimethylaminoazophenylarsonsäure in Salzsäure (1 : 1) zu, bringt alles auf 50 ml und läßt 1 Std auf dem Dampfbad stehen. Den Zirkoniumniederschlag filtriert man bei mindestens 70° C, wäscht mit einer heißen Waschlösung (aus 10 ml Arsonsäurelösung und 70 ml konz. Salzsäure, aufgefüllt auf 500 ml), trocknet den Niederschlag auf dem Filter in einem Platintiegel und glüht dann bei 500° C. Mit 10 Tropfen Schwefelsäure löst man den Rückstand in der Wärme im bedeckten Tiegel (etwas ungelöste Kieselsäure stört nicht weiter), raucht die Schwefelsäure zuletzt bei 500° C vollkommen ab und fügt nach dem Abkühlen 5,2 ml Salzsäure (1 : 4) zu. Die salzsaure Lösung bringt man quantitativ in einen 25 ml-Meßkolben, gibt so viel Salzsäure zu, daß die Endlösung 0,5 n salzsauer wird, verdünnt auf etwa 15 ml, versetzt dann mit 5 ml Alkohol und 3 ml 0,1%iger alkoholischer Quercetinlösung, füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt die Farbe bei 440 mμ. Ein Blindwert ist gleichzeitig zu bestimmen. K. Brodersen.

Spektrographische Bestimmung kleiner Hafniumgehalte in Zirkonium. Da die Bestimmung von Spuren Hafnium in Zirkonium in den letzten Jahren laufend an Bedeutung gewann, bemühten sich D. M. Mortimore und L. A. Noble[1] das von D. B. Smith und E. J. Spitzer[2] entwickelte Verfahren, mit dem noch 0,01% Hf erfaßt werden konnte, weiter zu verfeinern. Sie kamen bei ihren Versuchen schließlich zu folgender Arbeitsvorschrift: Die zu untersuchende Probe wird durch Erhitzen bei Luftzutritt (900° C) in ein Oxydgemisch übergeführt. Bei Zirkonmetall bzw. Nitrat verläuft diese Umwandlung glatt; als Chlorid vorliegendes Zirkon und Hafnium hingegen muß durch Fällen mit Ammoniak vor dem Glühen in Hydroxyd übergeführt werden. Das geglühte Oxydgemisch wird fein gepulvert; hierauf werden 25 mg mit 20 mg eines aus gleichen Teilen Bariumfluorid und gepulvertem Graphit bestehenden Puffers gründlich gemischt und in die 4 mm tiefe und 4,3 mm weite Bohrung einer Graphitelektrode von 6,3 mm ⌀ so eingefüllt, daß in der Mitte der Füllung ein feiner Kanal erhalten bleibt. Die Elektrode war eine sogenannte „Plattformtype", d. h. ihr Querschnitt war 2 mm unterhalb der zur Aufnahme der Probe bestimmten Bohrung in einer Länge von 3 mm auf 2,2 mm Durchmesser verjüngt. Als Gegenelektrode dient ein 2—3 cm langer Graphitstab von etwa 3,2 mm ⌀ mit planem Ende. — Die Anregung der Spektren erfolgt in einem mittels des Bairdschen Anregungsgeräts erzeugten 30 Ampere-Gleichstrombogen mit 20 sec Vorbrennzeit und 30 sec Belichtungszeit. (Über die Polarität der Elektroden werden keine Angaben gemacht.) — Zur Aufnahme der Spektren diente ein vollautomatischer Jarrell-Ash-Wadsworth-21′-Gitterspektrograph, dessen Dispersion in 3. Ordnung 1,6 AE mm beträgt; als Spaltbreite bzw. Höhe waren 20 μ bzw. 5 mm, als Spektralbereich 8200—9400 AE – entsprechend 2733 -3133 in 3. Ordnung – eingestellt. Zur Ausschaltung der – im Spektrum zweiter Ordnung — an derselben Stelle des Rowlandkreises auftretenden Cyanbande wurde das Corningfilter 9863, das oberhalb 3950 AE undurchlässig ist, in den Strahlengang gebracht. Als Aufnahmematerial fanden Kodak-SA 1-Platten Verwendung. Ausgemessen und mit Hilfe von Haupteichkurven ausgewertet wurden für den Bereich von 0,003 bis 0,4% Hf die Linienpaare. Hf 2820,2 AE — Zr 2820,6 AE (0,003 — 0,1% Hf); Hf 2820,2 AE — Zr 2823,0 AE (0,03 — 0,4% Hf). Die Streuung der Ergebnisse betrug bei Hafniumspuren bis zu 12%, sank jedoch mit steigendem Hf-Gehalt bis auf 4% ab. W. Schuhknecht.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 296—298 (1953). U.S. Bureau of Mines, Albany, Ore.
[2] Oak Ridge National Laboratory AECD 2924 (1950).

Die Trennung von Zirkonium und Hafnium gelingt nach einer Untersuchung von J. T. Benedict, W. C. Schumb und Ch. D. Coryell[1] sehr weitgehend, wenn man die an dem Kationenaustauscher Dowex 50 in der Wasserstofform adsorbierten Metalle mit einer Lösung eluiert, die 0,45 m an Salpetersäure und 0,09 m an Citronensäure ist. Man bringt auf die mit der Eluiersäure vorbehandelte Austauschersäule (2,1 cm Durchmesser, 16 cm Höhe) die Zirkonium-Hafniumlösung in 0,8 m Schwefelsäure. Beide Metalle (etwa 5 mg) werden vollständig zurückgehalten. Beim Eluieren mit der Geschwindigkeit 0,06 ml cm^2/min befinden sich über 99% des Zirkoniums in den ersten 1500 ml Eluat. Hafnium beginnt erst bei mehr als 2000 ml aufzutreten. Man kann es nach Entfernen des Zirkoniums mit einem kleinen Volumen Oxalsäure oder Salpetersäure von der Säule herunterlösen. Die Verf. verwenden das Verfahren zur Gewinnung von reinem Zirkoniumsalz.

H. Kurtenacker.

Niob, Tantal. *Eine chromatographische Bestimmungsmethode von Niob* geben E. C. Hunt und R. A. Wells[2] an. Man arbeitet in flußsaurer Lösung nach der aufsteigenden papierchromatographischen Technik, besprüht mit 2%iger wäßriger Tanninlösung und vergleicht mit gleichzeitig gelaufenen Standardproben die Intensität der Gelbfärbung. Eine Bestimmung erfordert 20 min Zeit, die Genauigkeit beträgt 10% bei Proben, die mehr als 0,1% Niobpentoxyd enthalten. Störungen durch andere Metalle finden kaum statt. — *Ausführung.* Nach den üblichen Aufschlüssen bei Erzen und Mineralien bzw. Lösen in einem Flußsäure-Salpetersäuregemisch bei Stahlproben dampft man die flußsauren Lösungen zur Trockne ein, gibt 2 ml verdünnte (10%ige) Flußsaurelösung zu, läßt $^1/_2$ Std stehen und gibt einen Tropfen (0,01 ml) der überstehenden Flüssigkeit auf das Papier. In ein Stück Whatman-Papier Nr. 1 in der Größe von etwa 12 × 24 cm werden 11 parallele Schlitze in der Länge von ungefähr 8 cm und Breite etwa 2 mm geschnitten, so daß 10 zusammenhängende Streifen gleicher Breite entstehen. Man gibt nun unter gleichen Bedingungen außer 2 Probelösungstropfen noch 8 Standardlösungstropfen, die z. B. von 1 bis 8 μg Niob enthalten. Nach dem einstündigen Trocknen über gesättigter Kaliumcarbonatlösung gibt man das Papier in ein 600 ml-Becherglas aus Polyäthylen, welches 30 min vorher mit 20 ml eines Gemisches aus 4 ml 40%iger Flußsäure, 8 ml Wasser und 88 ml Äthylmethylketon gefüllt und mit einer Petri-Schale bedeckt worden ist. Das Papier wird dazu zu einem Zylinder geformt und oben mit einer Büroklammer in dieser Form gehalten. Nach etwa 20 min ist die Lösungsmittelfront am oberen Ende der einzelnen Streifen angekommen. Man trocknet, hält über Ammoniakgas und besprüht von beiden Seiten mit 2%iger wäßriger Tanninlösung. Im Original sind genaue Arbeitsvorschriften für die Niobbestimmung in Stahl, in Mineralien usw. enthalten. K. Brodersen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Niob (0,01—0,30%) in Tantal oder Tantaloxyd messen J. Hastings und T. A. McClarity[3] die *Lichtabsorption der gelben Komplexverbindung* die mit *Rhodanid* entsteht und die mit Äther extrahiert werden kann. — *Ausführung.* Zu 1,000 g der Einwaage gibt man im Platintiegel 5 ml einer Lösung, die im Liter 5 g $KHSO_4$ und 1,5 g Oxalsäure enthält, und anschließend 10 ml 48%ige Flußsäure. Man erhitzt auf dem Dampfbad, bis alles gelöst ist, engt ein, bis sich Kristalle abscheiden, fügt 10 ml Wasser hinzu, dampft wieder zur Kristallisation ein, wobei das Salz aber nicht trocken werden darf und versetzt mit

[1] J. Amer. chem. Soc. **76**, 2036—2040 (1954). Inst. Technol., Cambridge, Mass.
[2] Analyst (London) **79**, 351—363 (1954). Chemical Research Labor., Teddington, Middlesex (England).
[3] Analyt. Chemistry **26**, 683—685 (1954). General Electric Co., Pittsfield, Mass.

25 ml Salzsäure (1 : 1). Von nun an muß rasch gearbeitet werden, da die Gefahr der Polymerisation besteht. Nach Zugabe von 25 ml einer 4%igen Borsäurelösung, 10 ml einer 20%igen $SnCl_2$-Lösung (zur Reduktion von Fe^{III}) und 25 ml einer 23%igen NH_4SCN-Lösung wird mit 25 ml Äthyläther 1 min ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird noch einmal mit 15 und 10 ml Äther jedesmal 30 sec extrahiert. Die vereinigten und filtrierten Ätherextrakte werden im Meßkolben auf 50 ml verdünnt. Zur Messung der Lichtabsorption dieser Lösung bei 386 mμ (Absorptionsmaximum) wurde ein Beckman DU Spektrophotometer mit 1 cm-Zelle und 0,10 mm Spaltbreite verwendet. Als Nullwert wurde die Absorption von reinem Äther genommen. Mit den Reagenzien muß ein Blindwert ermittelt werden; die Eichkurve wird mit 1 g-Proben von Tantal aufgenommen, die mit bekannten Mengen Niob versetzt werden. G. Denk.

Auch A. E. O. Marzys[1] hat die *colorimetrische Methode zur Bestimmung des Niobs* mit Hilfe seines gelben Thiocyanatkomplexes erneut untersucht[2] und eine Analysenvorschrift für niobführende Mineralien und Erze ausgearbeitet. Die Vorschrift wurde den klimatischen Bedingungen des Fundortes (Uganda) angepaßt. — Die optischen Messungen wurden mit einem Hilger-Spekker-Photometer bei den Hg-Wellenlängen 365 mμ und 405 mμ durchgeführt; jedoch ist die Messung bei 405 mμ vorteilhafter. Der gelbe Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 385 mμ liegt, bildet sich leicht in Gegenwart von Kaliumthiocyanat bei der Reduktion salzsaurer Niob(V)-Lösungen mit Zinn(II)-chlorid. Durch Extraktion mit Äther oder durch Zusatz von Aceton zur wäßrigen Lösung wird die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich gesteigert. Im gleichen Sinne, aber weniger stark, wirken Überschüsse von Thiocyanat, Salzsäure und Zinn(II)-chlorid, während Weinsäure und Schwefelsäure die Farbintensität mindern. Die bei 405 mμ gemessenen Extinktionen erreichen sehr rasch einen über 30 Std stabilen Endwert, während die bei 365 mμ gemessenen Werte erheblichen zeitlichen Änderungen unterliegen. Das Lambert-Beersche Gesetz ist annähernd erfüllt, am besten im ätherischen Auszug. Die im Ätherextrakt gemessenen Extinktionen sind bei gleichen Nb-Konzentrationen etwa 2,5mal höher als die in Aceton-Wasser (1 : 4) erhaltenen Werte. Das Ätherverfahren wird deshalb bei kleinen Niobgehalten angewendet, obwohl es bei hohen Arbeitstemperaturen Schwierigkeiten macht. Verhältnismäßig viele Kationen und Anionen stören das Verfahren. Einige von ihnen (Fe^{3+}, PO_4^{3-}, SiO_2^-, F^-) werden durch die Vorbehandlung der Proben ausgeschaltet. Beim Aufschluß mit HCl und H_2SO_4, gegebenenfalls mit Flußsäure bleibt Nb im Rückstand, der mit Natriumhydrogensulfat geschmolzen wird. Aus dem weinsauren Auszug der Schmelze können Molybdän, Kupfer, Quecksilber und Platin mit H_2S gefällt werden. Dabei wird Antimon als Träger zugesetzt. Von den Elementen Uran, Nickel, Chrom, Kobalt und Thorium wird der Niobkomplex durch die Extraktion mit Äther abgetrennt. Tantal stört die Bestimmung nicht, solange seine Konzentration nicht mehr als doppelt so groß ist wie die des Niobs. Mehr als 50fache Tantalüberschüsse bewirken einen konstanten Fehler von etwa -25%. Titan wird in einem Teil der Analysenlösung als Peroxytitanylsulfat photometrisch bestimmt. Aus einer entsprechenden Eichkurve wird die Korrektur für die Niobbestimmung entnommen. Wolfram bildet, wie Niob, einen gelben Komplex, dessen Störwirkung ebenfalls photometrisch eliminiert werden kann. — Nur in seltenen Fällen enthält eine Analysensubstanz alle Störelemente zugleich in merklichen Mengen. Zur Umgehung

[1] Analyst (London) **79**, 327–338 (1954). Developm. Corp. Ltd., Entebbe (Uganda).

[2] Vgl. Freund, H., and A. E. Levitt, Analyt. Chemistry **23**, 1813 (1951); vgl. diese Z. **138**, 200 (1953). Lauw-Zecha, A. B. H., S. S. Lord jr. and D. N. Hume, Analyt. Chemistry **24**, 1169 (1952). vgl. diese Z. **143**, 305 (1954).

der einzelnen Störungen gibt der Verf. modifizierte Arbeitsvorschriften an, deren Einzelheiten man dem Original entnehmen möge. Die aufgeführten Beleganalysen stimmen mit den Ergebnissen gravimetrischer Bestimmungen gut überein. Sie erfassen den Konzentrationsbereich von 0,08—25% Nb.

G. W. C. Milner und A. A. Smales[1] haben die von H. Freund und A. E. Levitt[2] erarbeiteten Bedingungen zur *Photometrierung des Niob-Thiocyanatkomplexes* auf die *Bestimmung geringer Niobgehalte von Mineralien und deren Aufbereitungsprodukten* angewendet. Das Verfahren wird besonders durch Tantal, Titan, Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadin, weniger durch Thorium und Kobalt gestört. Um die Störelemente abzutrennen, fällen die Verf. das Niob mit Tannin-Cinchonin und mit Kieselsäure als Träger. Zwar ist die Fällung nicht quantitativ, doch können die Niobverluste durch Indizierung der Proben mit radioaktivem ^{95}Nb und Aktivitätsmessungen kontrolliert und im Endergebnis berücksichtigt werden. Unter diesen Bedingungen enthält die Endlösung außer Niob noch Eisen, Zirkon, Titan und Wolfram. Zirkon stört die Bestimmung nicht. Eisen stört wegen der schwach grünen Färbung der Eisen(II)-Ionen. Die notwendigen Korrekturen werden durch Parallelversuche mit Eisenoxyd ermittelt. Wolfram wird aus einem aliquoten Anteil der Endlösung mit Amylacetat extrahiert und photometriert. Aus einer entsprechenden Eichkurve wird die Korrektur für den Niobgehalt entnommen. Ebenso verfährt man beim Titan, welches zuvor in einem aliquoten Anteil der Endlösung als Peroxytitanylsulfat bestimmt wird. — *Arbeitsweise.* 200 mg der Analysensubstanz werden gemeinsam mit einer abgemessenen Menge des gelösten Radioisotops mit Schwefelsäure und Flußsäure aufgeschlossen, zur Trockne abgeraucht und danach mit 2 g Kaliumhydrogensulfat geschmolzen. Die Schmelze nimmt man mit Wasser auf und fällt mit Ammoniak. Der filtrierte Niederschlag wird verascht, bei 600—700° C verglüht und mit Natriumcarbonat geschmolzen. Auf diese Weise wird die Substanz vollständig aufgeschlossen. Gleichzeitig schließt man in einem zweiten Tiegel 100 mg reines Siliciumdioxyd mit Natriumcarbonat auf. Beide Aufschlüsse nimmt man mit Wasser auf und vereinigt sie. Die gemeinsame Lösung wird aufgekocht und nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit 1 g Tannin versetzt. Nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gibt man 5 ml 5%ige Cinchoninlösung hinzu, kocht noch 10 min und filtriert nach 1 Std. Aus dem getrockneten und bei 700° C verglühten Niederschlag entfernt man die Kieselsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure. Der Rückstand wird abermals mit 2 g Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit 20 ml 5%iger Weinsäurelösung gelöst und im Meßkolben auf 100 ml verdünnt. In aliquoten Anteilen dieser Lösung werden Titan und Wolfram bestimmt. Zur Niobbestimmung nach Freund und Levitt gibt man in einem 50 ml-Meßkolben zu einer Mischung von 10 ml Salzsäure (D 1,16), 1 ml 2 m Zinn(II)-chloridlösung, 5 ml Wasser und 10 ml Aceton 10 ml der Analysenlösung hinzu, versetzt mit 10 ml einer 3 m Kaliumthiocyanatlösung und verdünnt auf 50 ml. Die bei 385 mμ gemessene Extinktion der gelben Lösung wird für den Gehalt der Probe an Wolfram und Titan korrigiert. Durch Vergleich der Aktivitäten von Analysenlösung und radioaktiver ^{95}Nb-Standardlösung erhält man schließlich die Korrektur für die bei der Trennung auftretenden Niobverluste. Die auf diesem Wege ermittelten Niobgehalte stimmen mit den Ergebnissen spektrochemischer und chromatographischer Analysen gut überein. H. Specker.

[1] Analyst (London) **79**, 315—326 (1954). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (England).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1813 (1951); vgl. diese Z. **138**, 200 (1953).

Die UV-spektrophotometrische Methode der Tantalbestimmung in Erzen, die J. I. Dinnin[1] beschreibt, beruht auf der Absorptionsmessung des *Tantal-Pyrogallolkomplexes* bei 325 mμ in 4 n Salzsäure und einer definierten Ammoniumoxalatkonzentration. Das Lambert-Beersche Gesetz ist bis 2,00 mg Ta_2O_5/50 ml erfüllt. Der Temperaturkoeffizient zwischen 20 und 35° C ist zu vernachlässigen. U, Mo, W und Sb stören die Farbreaktion mehr oder minder stark und müssen deshalb vorher abgetrennt werden. Kleine Korrekturen für Nb, Ti, Zr, Cr, V, Bi und Cu müssen angebracht werden, wenn die Beimengungen ungefähr das 5fache des Tantalgehaltes ausmachen. Weinsäure erniedrigt die Absorption, Fluoride selbst in Spuren bleichen den Farbkomplex. Oxydationsmittel verändern die Reagenslösung zu einer dunklen durchscheinenden Lösung und dürfen deswegen nicht anwesend sein. Zum Aufschluß sind nur Quarztiegel geeignet, weil Platin zu hohe Absorptionswerte ergibt. Außerdem werden 29 Literaturzitate über die verschiedensten Tantalbestimmungsmethoden gebracht. — *Ausführung:* 0,05—1,00 g Einwaage werden mit 10 g Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen; die erkaltete Schmelze wird in 50 ml 5%iger Ammoniumoxalatlösung durch Erwärmen und kräftiges Rühren ausgelaugt. Die abgekühlte Lösung wird auf ein entsprechendes Volumen aufgefüllt und eine Abnahme mit etwa 1 mg Tantaloxyd in einen 50 ml-Meßkolben pipettiert, der 25,0 ml 8 n Salzsäure, 10,0 ml Pyrogallollösung (200 g Pyrogallol, 100 ml konz. Salzsäure und 10 ml 2 m $SnCl_2$-Lösung l; der $SnCl_2$-Zusatz erhöht die Haltbarkeit der Lösung auf einen Monat und reduziert gleichzeitig das in den Proben vorhandene Fe) und eine genügende Menge verdünnter Ammoniumoxalatlösung (12,5 g Ammoniumoxalat + 50 g $KHSO_4$/l, die Lösung alle 2 Wochen erneuern), so daß in 50 ml Endvolumen 0,125 g Ammoniumoxalat enthalten sind. Nach dem Auffüllen und Durchmischen wird gegen einen Chemikalienblindansatz in 10 mm Quarzküvetten bei 315—325 mμ und 0,1 mm Spaltbreite in einem Quarzspektrophotometer gemessen. Die Eichkurve wird mit reinstem Tantaloxyd unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Die Reagenskonzentrationen und Zugaben müssen genau eingehalten werden, weil Abweichungen von den angegebenen Mengen die Meßgenauigkeit stark beeinflussen. Innerhalb einer Stunde konnte keine Abnahme der Färbung des Tantal-Pyrogallolkomplexes festgestellt werden. H. Pohl.

Die Bestimmung von Niob und Tantal in Mischungen ihrer Oxyde (nach chromatographischer Abtrennung anderer Elemente) kann nach E. C. Hunt und R. A. Wells[2] durch *Messung der gelben Farbe der Pyrogallolkomplexe* erfolgen. Der Tantalkomplex entsteht in saurer Lösung (bei p_H 1—2) und besitzt bei 400 mμ ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum. Der Extinktionskoeffizient ist bei dieser Wellenlänge mehr als 100mal größer als der der unter gleichen Umständen entstandenen Niobverbindung. Umgekehrt absorbiert der Niobkomplex, der im alkalischen Gebiet (p_H 7—8) erzeugt wird, im Bereich 375—425 mμ bedeutend stärker als Tantal unter den gleichen Bedingungen. Bei Einhalten der unten angegebenen Arbeitsbedingungen ist in beiden Fällen das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Die Tantalbestimmung in saurem Medium wird erheblich gestört durch Ti, merklich durch Fe, W, Mo, V, praktisch gar nicht durch Zn und Sn. Die Niobbestimmung im alkalischen Medium wird durch Fe, V, Ti, weniger durch W, Mo, praktisch gar nicht durch Zr und Sn beeinträchtigt. Die Störelemente verursachen positive Fehler. Fluorid-Ionen verhindern die Komplexbildung. — Die Eichkurven werden mit Hilfe der reinen Oxyde unter den Analysenbedingungen hergestellt,

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1803—1807 (1953). Agricult. Res. Center, Beltsville, Md. (USA).

[2] Analyst (London) **79**, 345—350 (1954). Chem. Res. Lab. Teddington, Middlesex (England).

und zwar werden in saurer und in alkalischer Lösung je 2 Kurven aufgenommen. Davon betrifft die eine das zu bestimmende Metall (Ta in saurer, Nb in alkalischer Lösung), die andere ist die Korrektionskurve zur Eliminierung des Einflusses des zweiten Metalls. Die Tantalkurve in saurer Lösung umfaßt den Konzentrationsbereich 0—80 μg Ta_2O_5 ml, die zugehörige Niob-Korrektionskurve den Bereich 0—1000 μg Nb_2O_5 ml. Für die Niobbestimmung in alkalischer Lösung bereitet man die Eichkurve im Bereich 0—20 μg Nb_2O_5 ml, die Korrektionskurve im Bereich 0—40 μg Ta_2O_5 ml. Man liest bei der Tantalbestimmung zunächst den ungefähren Tantalwert aus der Eichkurve ab, zieht diesen Wert von der Einwaage ab, erfährt dadurch den ungefähren Niobgehalt, entnimmt aus der Korrektionskurve die zugehörige Extinktion, zieht diese von der Gesamtextinktion ab und erhält so den „wahren" Tantalgehalt. Entsprechend verfährt man bei der Niobbestimmung. Die Genauigkeit der Bestimmungen wird mit $\pm 5\%$ angegeben. *Tantalbestimmung.* Man schmelzt 25 mg des fein verteilten Oxydgemisches mit 0,5 g geschmolzenem Kaliumhydrogensulfat unter Bewegen des Tiegels bis zur Auflösung der Oxyde, die notfalls durch Zugabe von 3 Tr. konz. Schwefelsäure beschleunigt werden kann. Nach dem Abkühlen und Zugeben von 1 g Ammoniumoxalat löst man unter Erwärmen in 10 ml Wasser, überführt in einen 25 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. 5 ml dieser Lösung versetzt man in einem 25 ml-Meßkolben mit 4 ml 10%iger Lösung von geschmolzenem Kaliumhydrogensulfat und 0,8 ml Ammoniumoxalat, verdünnt zum Lösen der Salze auf etwa 20 ml und gibt 2 ml saure Pyrogallollösung zu (10 g in 2,5 ml Schwefelsäure [1 + 1] und 35 ml Wasser gelöst und nach dem Filtrieren auf 50 ml ergänzt. Die Lösung ist einige Tage haltbar). Die Extinktion wird bei 400 mμ gegen eine Blindlösung der Reagenzien gemessen. — *Niobbestimmung.* Man verfährt wie bei der Tantalbestimmung bis zum Auffüllen der zuerst erhaltenen Lösung im 25 ml-Kölbchen. 1 ml dieser Lösung versetzt man mit 5 ml 10%iger Kaliumhydrogensulfatlösung, 20 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung und 20 ml frisch hergestellter Pyrogallösung (1 g gelöst in 30 ml 20%iger Na_2SO_3-Lösung, filtriert mit der Sulfitlösung und auf 50 ml aufgefüllt). Nach dem Ergänzen auf 50 ml mißt man bei 410 mμ gegen eine Blindlösung der Reagenzien.

H. Specker.

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Niob und Tantal und ihre Nachprüfung durch radioaktive Indizierung mittels ^{95}Nb und ^{182}Ta als Indicatoren beschreiben T. F. Boyd und M. Galan[1]. *Arbeitsvorschrift.* Man löst 2 g der Probe in konz. Königswasser, gibt 30 ml 70%ige Perchlorsäure zu und kocht, bis Cr^{3+} zu Cr^{6+} oxydiert ist. Dann versetzt man mit 200 ml heißem Wasser, 10 ml konz. Salzsäure und 50 ml gesätt. SO_2-Lösung, kocht 3 min (1. Hydrolysefällung), läßt 15 min auf dem Dampfbad stehen und filtriert nach Zugabe von etwas Filterschleim. Man wäscht 15 mal mit 2%iger Salzsäure, verascht bei möglichst niedriger Temperatur im Pt-Tiegel, löst den Veraschungsrückstand in 3 ml konz. Flußsäure und 5 ml Schwefelsäure (1:1) und raucht auf 1,5 ml Gesamtvolumen ab. W und Mo werden hierbei entfernt. Der Rückstand wird in das anfangs verwendete Becherglas, in dem sich 5 ml 4%ige Borsäurelösung befinden, zurückgespült und mit etwa 100 ml heißer 2%iger Salzsäure nachgewaschen. Dann gibt man 50 ml gesätt. SO_2-Lösung hinzu, kocht 10 min (2. Hydrolysefällung), filtriert und wäscht wie oben beschrieben, verascht und glüht bei 1000—1050° C. Man schmelzt dann mit $KHSO_4$, löst die Schmelze in gesättigter Ammoniumoxalatlösung und bestimmt Nb und Ta colorimetrisch, indem man für *Niob* zur Farbentwicklung konz. Phosphorsäure, Schwefelsäure und 30%iges Wasserstoffperoxyd, für *Tantal* Phosphorsäure und

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1568—1571 (1953). Naval Shipyard, Philadelphia, Pa. (USA).

Pyrogallol zusetzt. — *Die Wirksamkeit der vorstehend beschriebenen Hydrolysefällungen* wurde an einer Standardlegierung (0,75% Nb, 0,02% Ta) mit Hilfe von ^{95}Nb und ^{182}Ta durch *Messung der Aktivität* von Niederschlag und Lösung überprüft. Es ergab sich, daß die Tantalfällung praktisch vollständig erfolgt, bei der Niobfällung Verluste von etwa 1% Nb auftreten. *Für den Einfluß des* p_H*-Wertes* wurde gefunden, daß bei p_H 2—9,5 über 98% des Niobs gefällt werden. Bei p_H 0,8 sind die Verluste in reinen Nb- und Ta-Lösungen höher und konzentrationsabhängig: in Anwesenheit großer Mengen von Fremdelementen ist die Fällung jedoch weitgehend vollständig und unabhängig von der Niob (Tantal)-Konzentration.

F. Weigel.

F. C. Palilla, N. Adler und C. F. Hiskey[1] beschreiben ein *spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Tantal und Niob nebeneinander*, das sich auf die Unterschiede im optischen Verhalten der Peroxyverbindungen der beiden Metalle gründet. Die Verbindungen werden in stark schwefelsaurer Lösung untersucht. Die Peroxytantalatlösung besitzt bei 285 mμ ein scharf ausgeprägtes Absorptionsmaximum, während die Niobverbindung bei dieser Wellenlänge praktisch vollkommen durchlässig ist. Das Peroxyniobat hat ein ebenfalls scharfes Absorptionsmaximum bei 365 mμ, wo wiederum die Tantalverbindung weitgehend durchlässig ist. Aus den Absorptionsmessungen bei diesen beiden Wellenlängen kann also der Ta- und Nb-Gehalt berechnet werden. Die Schwefelsäurekonzentration hat einen großen Einfluß auf die Farbintensität und auch auf die Lage der Maxima. Man muß also die Messungen bei gleichbleibender Säurekonzentration durchführen. Eisen und Titan stören die Bestimmung. Von Eisen trennt man, indem man es also Komplexonat in Lösung hält und die Erdsäure durch Hydrolyse in Guanidincarbonatlösung bei p_H 12 fällt[2]. Titan entfernt man als Chlorid nach der Destillationsmethode[3]. Beleganalysen mit wechselnden Gehalten an Tantal (0—12 mg) und Niob (0—7 mg) zeigen einen Fehler, der unter 0,5% des Sollwertes liegt. — *Ausführung.* Etwa 0,1 g des Niob-Tantal-Oxydgemisches werden mit der 20fachen Menge Kaliumhydrogensulfat bis zum klaren Schmelzfluß aufgeschlossen. Nach Entfernen der Schmelze aus dem Tiegel wird dieser mit kleinen Portionen heißer konz. Schwefelsäure ausgespült. Schmelze und Waschflüssigkeit werden bis zur Lösung erhitzt und noch 10—15 min eingeraucht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung im 100 ml-Meßkolben mit frisch abgerauchter Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt. Eine entsprechende Abnahme (10 ml) wird in einen 50 ml-Meßkolben pipettiert und mit frisch abgerauchter Schwefelsäure auf etwa 45 ml verdünnt. Nun kühlt man in einem Eisbad ab und fügt danach unter Umschwenken genau 0,5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu. Nach dem Auffüllen mit konz. Schwefelsäure bis zur Marke wird gegen die gleiche Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxyd die Messung in 10 mm-Küvetten bei 285 und 365 mμ ausgeführt. Nach Einsetzen der ermittelten Absorptionen in die folgenden Gleichungen lassen sich die Niob- bzw. Tantalmengen in Gramm berechnen:

$$\text{Gramm Nb} = 0{,}1087\ V\ (A_{365} - 0{,}05026 \cdot A_{285}).$$

$$\text{Gramm Ta} = 0{,}1907\ V\ (A_{285} - 0{,}1232 \cdot A_{365}).$$

V = Volumen im Liter, A = Absorption bei 365 bzw. 285 mμ. Die einzelnen Absorptionsfaktoren wurden vorher mit Tantal- und Niob-Testlösungen ermittelt. Die erhaltenen Färbungen sind unter den angegebenen Bedingungen etwa 2 Tage konstant.

H. Pohl.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 926—931 (1953). Polytechn. Inst. Brooklyn, N.Y. (USA).

[2] Hiskey, C. F., and A. L. Batik: Analyt. Chemistry **25**, 823 (1953).

[3] Atkinson, R. H., J. Steigman and C. F. Hiskey: Analyt. Chemistry **24**, 480, 484 (1952); vgl. diese Z. **139**, 51 (1953). — Hiskey, C. F., L. Newman and R. H. Atkinson: Analyt. Chemistry **24**, 1988 (1952).

Die Abtrennung des Niobs und Tantals von allen anderen Metallen mit Ausnahme des Wolframs gelingt nach Untersuchungen von R. A. Mercer und R. A. Wells[1] durch *Adsorption an Cellulose*[2]. Man gibt die flußsaure, ammoniumfluoridhaltige Probelösung auf eine Cellulosesäule und extrahiert nur Niob, Tantal und Wolfram mit Äthylmethylketon, das 15 Vol% 40%ige Flußsäure enthält. Anschließend bestimmt man Niob und Tantal colorimetrisch mit Pyrogallollösung, Tantal in saurer, Niob in alkalischer Lösung. Wolfram wird ebenfalls colorimetrisch nach der Methode von Schoeller[3] bestimmt. — *Arbeitsweise.* Nach einem Hydrogensulfataufschluß, Fällung der Hydroxyde mit Ammoniak und Verglühen zu den Oxyden bei 500—600° C im Platintiegel löst man in einem Gemisch aus 40%iger Flußsäure und Salpetersäure (D 1,42), dampft die Salpetersäure durch weiteres Kochen mit einigen Portionen Flußsäure ab und bringt dann zur Trockne. Zu den Fluoriden gibt man 1 g Ammoniumfluorid, 4,5 ml Wasser und 1,5 ml 40%ige Flußsäure, löst unter vorsichtigem Erwärmen ohne Säureverlust, kühlt ab, mischt mit 5 g Cellulosepulver und gibt das fast trockene Gemisch dann auf eine Cellulosesäule. Diese Säule besteht aus einem ungefähr 30 cm langen Polyäthylenrohr von etwa 2 cm Durchmesser, welches unten eine zugespitzte Verjüngung bis auf etwa 0,5 cm Durchmesser besitzt. Bis auf eine Höhe von ungefähr 23 cm ist die Säule mit einem Gemisch aus 15 ml 40%iger Flußsäure und 85 ml reinstem Äthylmethylketon gefüllt und anschließend mit so viel Cellulosepulver beschickt worden, daß der Flüssigkeitsspiegel auf nahezu 7,5 cm unter dem oberen Rand der Säule zu stehen kommt. Nach dem Aufgeben des Gemisches des Analysenmaterials mit der Cellulose läßt man die Lösungsmittel in einen 600 ml-Becher aus Polyäthylen fließen, eluiert dabei mit 400 ml des obigen Gemisches und dampft die vereinigten Eluate zunächst im Dampfbad, anschließend im Platintiegel mit einer Infrarotlampe ein. Man gibt 5 ml konz. Schwefelsäure und ein paar Tropfen Salpetersäure zu, erhitzt bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln, wäscht den Inhalt des Platintiegels in einen 400 ml-Becher, verdünnt auf 250 ml, erhitzt zum Sieden, neutralisiert mit Ammoniak (D 0,880), läßt die Fällung $^1/_2$ Std stehen, filtriert und wäscht mit einer heißen Lösung, die 5% Ammoniumnitrat und 2% konz. Ammoniak enthält. Nach dem Glühen erhält man die Pentoxyde, welche nun zur colorimetrischen Bestimmung kommen. K. Brodersen.

Tantal und Niob können in Form ihrer *Fluorokomplexe* aus der wäßrigen Phase in gewisse polare organische Lösungsmittel ausgeschüttelt werden. P. C. Stevenson und H. G. Hicks[4] untersuchten die Bedingungen dieser Extraktionen mit Diisopropylketon als organischen Lösungsmittel genauer. 50 μl einer mit Neutronen aktivierten Tantallösung, etwa 1 mg Ta enthaltend, wurden mit gemessenen Mengen an Säuren versetzt, auf 1 ml Volumen gebracht und mit 1 ml Diisopropylketon durchgerührt. Nach der Schichttrennung untersuchte man beide Phasen mit dem Zählrohr. Ähnlich verfuhr man mit Nioblösungen, die mit ^{95}Zr-,^{95}Nb-Mischung versetzt wurden. Es zeigte sich, daß die Extrahierbarkeit sehr von der neben der Flußsäure anwesenden Säure und ihrer Konzentration abhängt. Von den untersuchten Säuren (Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Perchlorsäure) eignet sich die Schwefelsäure am

[1] Analyst (London) **79**, 339—345 (1954). Chemical Research Labor., Teddington, Middlesex (England).

[2] Frühere hierhergehörende Arbeiten vgl. F. H. Burstall u. Mitarb., vgl. diese Z. **140**, 142 (1953).

[3] Schoeller, W. R.: Anal. Chem. of Tantalum and Niobium, Chapman & Hall, Ltd., London 1937.

[4] Analyt. Chemistry **25**, 1517—1519 (1953). Univ. Berkeley und California Res., Development Co., Livermore, Calif. (USA).

besten für die Tantalextraktion. Die Extraktion ist praktisch vollständig aus einer Lösung, die 6 m in bezug auf Schwefelsäure und 0,4 m in bezug auf Flußsäure ist. Wenn man die HF-Konzentration stark erhöht, kann auch Niob extrahiert werden. Aus 6 m Schwefelsäure und 9 m Flußsäure werden 90% des Niobs ausgeschüttelt. Außer Tantal gehen bei den obigen Säurekonzentrationen nur noch die freien Halogene, ferner Selen (VI) und Tellur (VI) in die organische Phase. Aus salzsaurer Lösung ist die Extraktion weniger selektiv. — Eine weitgehende Tantal-Niobtrennung erzielt man, wenn man das Metallgemisch (je 10 mg Ta und Nb enthaltend) mit 5 ml einer Lösung versetzt, die 3 m an Salzsäure und 0,4 m an Flußsäure ist, mit 5 ml Diisopropylketon ausschüttelt und die organische Phase nochmals mit diesem Säuregemisch wäscht. Die wäßrige Phase versetzt man mit überschüssiger Borsäure zur Bindung der Flußsäure, fällt dann mit Ammoniak, filtriert, glüht und wägt. Die organische Phase schüttelt man mit borsäurehaltigem Wasser, wobei die Metalle in das Wasser übergehen. Sie werden ebenfalls mit Ammoniak gefällt und nach dem Glühen gewogen. Der Niederschlag aus der wäßrigen Phase enthält 98% Nb, 2% Ta, der aus der organischen Phase 99,5% Ta und 0,5% Nb. A. Kurtenacker.

J. Y. Ellenburg, G. W. Leddicotte und F. L. Moore[1] schlagen zur *Trennung von Niob und Tantal* nach eingehenden Versuchen, z. T. mit radioaktiven Nb- und Ta-Isotopen, die *Extraktion mit Tribenzylamin, gelöst in Chloroform oder Methylenchlorid*, vor. In salzsaurer Lösung, in der Niob einen Chlorokomplex bildet, ist der Verteilungskoeffizient abhängig von der Konzentration an Salzsäure und Tribenzylamin. Eine quantitative Trennung ist möglich in 11 m Salzsäure mit einer 8%igen Lösung von Tribenzylamin in Chloroform oder Methylenchlorid. — Die Oxalatkomplexe von Nb und Ta verhalten sich ähnlich. — Bei den Sulfatkomplexen ist in 4,5 m Schwefelsäure mit einer 8%igen Lösung von Tribenzylamin in Methylenchlorid der Unterschied in den Verteilungskoeffizienten genügend groß (K_{Nb} = 0,58, K_{Ta} = 0,003), um eine quantitative Trennung zu erreichen, wenn 15 Volumteile organisches Lösungsmittel auf 1 Volumteil wäßrige Phase verwendet werden. G. Denk.

Bei der *Abtrennung von Niob und Tantal von anderen Metallen durch Chlorierung mit Octachlorpropan*[2] stören größere Mengen Eisen und Mangan. C. F. Hiskey und A. L. Batik[3] untersuchen 2 Verfahren zur Entfernung der beiden Metalle. Das erste Verfahren beruht auf der Fällung von Fe- und Mn-Sulfid aus ammoniakalischer Lösung, wobei die Erdsäuren durch Tartrat in Lösung gehalten werden. Bei dem zweiten, besser brauchbaren Verfahren hält man umgekehrt Fe und Mn als Komplexonate in Lösung und fällt die Erdsäuren durch Hydrolyse aus Guanidincarbonatlösung. Zinn bleibt quantitativ im Filtrat. Zirkonium fällt dagegen zum Teil mit den Erdsäuren aus und stört deren Bestimmung. — *1. Sulfidverfahren.* 0,5 g des feingepulverten Minerals schmelzt man mit der 20fachen Gewichtsmenge Kaliumpyrosulfat mit langsam gesteigerter Hitze, bis die Schmelze klar fließt. Den abgekühlten Schmelzkuchen kippt man in etwa 200 ml einer 10%igen Lösung von Ammoniumtartrat, in der er unter Erwärmen vollständig gelöst wird. Mit 10 ml 2 m Salzsäure macht man 0,1 m salzsauer. Eisen wird jetzt mit H_2S zu Fe^{II} reduziert. Etwa dabei ausfallendes SnS_2 wird abfiltriert. Nun macht man durch überschüssiges Ammoniak alkalisch und fällt Eisen und Mangan mit $(NH_4)_2S$ aus, während die Erdsäuren in Lösung bleiben. — *2. Komplexonverfahren.* Zu der abgekühlten

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1045–1047 (1954). Carbide and Carbon Chem. Co., und Union Carbide and Carbon Corp., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[2] Atkinson, R. H., J. Steigman and C. F. Hiskey: Analyt. Chemistry **24**, 477 (1952); vgl. diese Z. **139**, 51 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 823–825 (1953). Polytechn. Inst., Brooklyn, N. Y.

Schmelze aus 0,2 g Material mit 2,5 g Kaliumpyrosulfat gibt man ganz wenig konz. Schwefelsäure, so daß eben die Schmelze bei Raumtemperatur flüssig wird, und verdünnt mit etwa 40 ml eiskaltem Wasser zu einer klaren Lösung. Nun fügt man geeignete Mengen von Komplexon oder eines Chel-Produktes (Handelsname für bisher nicht beschriebene Verbindungen vom Iminodiacetat-Typ) sowie so viel Guanidincarbonat hinzu, daß sich ein p_H-Wert von etwa 12 einstellt. Bei kurzem Kochen scheiden sich die Erdsäuren infolge Hydrolyse quantitativ ab. Man filtriert, wäscht gründlich mit Wasser bis zur Befreiung von Kaliumsalzen, glüht und wägt die Erdsäuren. Zur Prüfung auf etwa zurückgehaltene Spuren Fe und Mn schmelzt man den gewogenen Niederschlag mit Pyrosulfat und bestimmt in der Lösung der Schmelze Eisen als Rhodanid, Mangan als $HMnO_4$ (nach Oxydation mit Perjodat).

H. Zellner.

Das Trennungsverfahren von Niob und Tantal durch Chlorierung, das R. H. Atkinson, J. Steigman und C. F. Hiskey[1] früher beschrieben hatten, gibt nach neuen Versuchen von C. F. Hiskey, L. Newman und R. H. Atkinson[2] unbrauchbare Resultate bei Anwendung auf Oxyde, die durch Glühen der aus wäßriger Lösung gefällten Hydroxyde erhalten werden. Zugabe von sauren Oxyden (MoO_3, WO_3, SnO_2) als Chlorierungskatalysatoren verbessert die Ergebnisse nur wenig. Dagegen ist das Chlorierungsverfahren gut anwendbar, wenn man die gefällten und gut ausgewaschenen Hydroxyde bei niedriger Temperatur, z. B. bei 110° C über Nacht entwässert. (Im Vakuum genügt 4- -5stündiges Trocknen.) Reines Titan- oder Tantaloxyd wird dann zu 89 bzw. 95% chloriert. Schon ein geringer Zusatz von Nioboxyd macht die Chlorierung quantitativ. Zirkoniumoxyd wird in Gegenwart von Niob ebenfalls weitgehend chloriert. Die Abtrennung des Titans durch Destillation nach der früher beschriebenen Arbeitsweise ist auch in Gegenwart von Zirkonium quantitativ. Niederschläge, welche nicht vollständig von Alkalisalzen freigewaschen sind, lassen sich sehr schwer chlorieren. A. Kurtenacker.

Die Bestimmungs- und Trennungsmethoden von Niob und Tantal wurden von W. D. Treadwell, H. Geyer, R. Hauser und G. Bischofberger[3] eingehend überprüft und verbessert. Bei der schwierigen Analyse von Mineralien (*Columbit*, *Euxenit*) erfolgt am besten zunächst eine Trennung durch Chlorieren, wobei sich CCl_4 als Chlorierungsmittel und trockener Chlorwasserstoff als Transportgas bewährten. Man erhitzt die zuvor bei 1000° C von gebundenem Wasser befreite und dann wieder abgekühlte Probe in einem HCl-Strom (1 Blase/sec), der sich beim Durchleiten durch eine auf 40 - 50° C gehaltene, mit CCl_4 beschickte Spiralwaschflasche mit CCl_4-Dämpfen beladen hat. Die bei 340° C einsetzende Chlorierung wird bei 500° C 8 Std fortgesetzt. Den Chlorierungsrückstand behandelt man mit Wasser, filtriert von ungelöst gebliebener Kieselsäure ab, scheidet aus dem Filtrat die *seltenen Erden* und *Thorium* als Oxalate ab und wägt sie als Oxyde. Diese löst man hierauf in Schwefelsäure und bestimmt Thorium nach der Fällungsmethode mit Thiosulfatlösung. *Titan* befindet sich vollständig in der mit 10%iger Schwefelsäure und 3%igen Wasserstoffperoxyd beschickten Vorlage des Chlorierungsrohres. Man fällt mit Ammoniak und wägt als TiO_2. Zur Kontrolle schließt man nach dem Wägen auf, reduziert im Zn-Reduktor und titriert elektrometrisch mit Permanganatlösung. Etwa anwesendes Niob gibt sich durch große Potentialänderung vor dem Ti-Potentialsprung zu erkennen. Die Chloride von *Niob*, *Tantal*, *Uran* und Eisen kondensieren in den oberen zwei Dritteln des 70 cm langen Kühlrohres. Man löst in 10%iger Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd, reduziert Eisen durch Einleiten von SO_2,

[1] Analyt. Chemistry **24**, 477 (1952); vgl. diese Z. **139**, 51 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1988—1991 (1952). Polytechn. Inst., Brooklyn (USA).

[3] Helv. chim. Acta **35**, 2248—2259 (1952). Eidgen. Techn. Hochsch., Zürich.

fällt Nb und Ta nach L. Weiss und M. Landecker[1], glüht und wägt als $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$. Uran wird im Filtrat des Erdsäureniederschlages durch Cadmium zu U^{VI} reduziert und dann elektrometrisch mit $KMnO_4$-Lösung titriert. Eisen stört dabei nicht. *Zur Bestimmung von Niob und Tantal im Gemisch der reinen Oxyde* eignet sich die fraktionierte Fällung mit Tannin aus der heißen oxalsauren Lösung nach A. R. Powell und W. R. Schoeller[2]. Tantal scheidet sich zuerst ab und kann von Niob weitgehend getrennt werden. Andere Trennungsmethoden erwiesen sich als weniger brauchbar. — Für die *maßanalytische Niobbestimmung* reduziert man am besten in 20%iger Schwefelsäure in einem Reduktor mit schwach amalgamiertem Zink bei 80–90° C. Die reduzierte Lösung wird unter Stickstoff aufgefangen und elektrometrisch mit Permanganatlösung titriert. Man erreicht durchschnittlich einen Reduktionsgrad von 93,5%. Bei der Titration erfolgen sehr auffallende Farbänderungen von Braun über Grün, Blau, Farblos (Beginn des Potentialsprunges), Rosa, Rot. — *Die spektrographische Bestimmung des Verhältnisses Nb Ta im Gemisch der Oxyde* nach P. Hermann[3] ergibt gute Übereinstimmung mit den Sollwerten.

H. Zellner.

Die Niobbestimmung in rostfreiem Stahl beschreiben G. W. C. Milner und A. A. Smales[4]. Man fällt das Niob aus schwach saurer Lösung mit Tannin und Cinchonin unter Verwendung von Kieselsäure als Träger, filtriert, verglüht, entfernt durch Abrauchen mit Flußsäure die Kieselsäure, schließt mit einer Kaliumpyrosulfatschmelze auf und löst den erstarrten Schmelzkuchen in Weinsäurelösung. Den Niobgehalt bestimmt man colorimetrisch als Rhodanid. Bei sehr kleinen Niobgehalten setzt man etwas ^{95}Niob als radioaktivem Indicator zu; so berücksichtigt man die bei den chemischen Operationen aufgetretenen Niobverluste durch Aktivitätsmessungen an Niederschlägen und Filtraten. Die Methode gleicht der von den Verf. für die Erzanalyse[5] angegebenen. — *Ausführung.* Man löst 0,2 g Stahl in 10 ml Perchlorsäure (D 1,70) und 5 ml Wasser im Platintiegel, erhitzt bis Dämpfe entstehen, kühlt ab, fügt 5 ml 40%ige Flußsäure und gegebenenfalls eine kleine Menge von radioaktivem ^{95}Niob zu und erhitzt wieder bis zum Auftreten von Nebeln. Schließlich raucht man die Flußsäure vollständig ab. Nach dem Abkühlen löst man in 50 ml Wasser, gibt in einem 250 ml-Becherglas 10 ml gesättigte schweflige Säure zu, kocht auf, versetzt mit 100 mg SiO_2 in Form von Natriumsilicat und 5 g Ammoniumchlorid und verdünnt auf 100 ml. Hierauf macht man mit 50%iger Natronlauge gegen Lackmus alkalisch, säuert mit 5 ml Salzsäure (1:1) wieder an, gibt 1 g Tannin und 5 ml einer 5%igen Cinchoninlösung in 1:1 verdünnter Salzsäure zu, erhitzt 10 min lang zum Sieden, läßt 1 Std stehen, filtriert, wäscht mit warmer 1%iger Cinchoninlösung in 1%iger Salzsäure, trocknet und glüht bei 700° C in einem Platintiegel. Zum Rückstand im Tiegel gibt man einige Tropfen Schwefelsäure (1:1) und 2 ml 40%ige Flußsäure, erhitzt bis Nebel auftreten und wiederholt die Prozedur, wobei man nun auch die Schwefelsäure völlig abraucht. Den Rückstand versetzt man mit 2 g Kaliumhydrogensulfat, bringt zur Schmelze, löst nach dem Erkalten in 20 ml Wasser, die 1 g Weinsäure enthalten, füllt auf 100 ml auf und erhält so die Lösung A. 10 ml dieser Lösung verdünnt man mit 1%iger

[1] Z. anorg. allg. Chem. **64**, 65 (1909); vgl. diese Z. **59**, 235 (1920).

[2] Analyst (London) **50**, 485 (1925); W. R. Schoeller: Analyst (London) **57**, 750 (1932); vgl. diese Z. **99**, 222 (1934).

[3] Spektrochim. Acta **3**, 389 (1948).

[4] Analyst (London) **79**, 425–430 (1954). Atomic Energy Res. Est., Harwell, Didcot, Berks. (England).

[5] Milner, G. W. C., und A. A. Smales: Analyst (London) **79**, 315 (1954); vgl. diese Z. **144**, 369 (1955).

Weinsäurelösung auf 50 ml und erhält so die Lösung B. In einem 50 ml-Meßkolben mischt man 10 ml Salzsäure (D 1,16), 1 ml 2 m Zinn(II)-chloridlösung, 5 ml Wasser und 10 ml Aceton, kühlt 15 min auf Raumtemperatur ab, gibt 10 ml der Lösung B zu, mischt, fügt 10 ml 3 m Kaliumrhodanidlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und colorimetriert nach 5 min bei 385 mμ in 4 cm-Zellen. Eine Blindwertbestimmung mit niobfreiem Stahl ist notwendig. Anschließend gibt man 50 ml einer Lösung von ^{95}Niob bekannter Aktivität unter einen γ-Scintillationszähler und vergleicht mit der Aktivität von 50 ml der Lösung A. Der so erhaltene Wert bildet eine Kontrolle des colorimetrisch erhaltenen Niobwertes.

Niob-Tantalgemische lassen sich nach Radioaktivierung im Pile durch die entstandene unterschiedliche Aktivität bei den beiden Elementen analysieren.

K. Brodersen.

Schwefelwasserstoff. Sulfid-Ion. P. O. Bethge[1] untersuchte volumetrische Bestimmungsmethoden von H_2S und S^{2-}-Ion vergleichend. *a) Jod als Oxydationsmittel.* Ein Erlenmeyer mit eingeschliffenem Hahntrichter wird mit 25 ml 5 m Phosphorsäure und 5 ml 0,2%iger Stärkelösung beschickt. Die Stärke verhindert das Zusammenballen des Schwefels bei der Titration. In den evakuierten Kolben läßt man die Probelösung hineintropfen und gibt eine gemessene Menge Jodlösung dazu, nach 2 min titriert man mit Thiosulfatlösung zurück, ein Blindwert wird parallel bestimmt. Diese Methode gibt genaue Werte von guter Übereinstimmung, ist jedoch nicht sehr empfindlich. *b) Oxydation mit Hypochlorit.* Die Probelösungen und parallel dazu Blindproben wurden zu Hypochloritlösungen gegeben, die verschiedene Mengen NaOH enthielten, so daß die OH^--Ionenkonzentration der Gesamtlösung 0,4—5 m war. Einige Lösungen wurden dann 5 min gekocht, nach dem Abkühlen versetzte man in allen Fällen mit KJ, säuerte an und titrierte das Jod zurück. Die Oxydationskraft des Hypochlorits ist um so höher, je höher die Temperatur und die Alkalität der Lösung sind, andererseits zersetzen sich stark alkalische Hypochloritlösungen beim Kochen etwas. Die erhaltenen Werte liegen alle unter denjenigen, die man mit Jod erhält. Bei festgelegten Versuchsbedingungen kann man bei Reihenversuchen durch Multiplikation mit einem empirischen Faktor gute Werte erhalten. Das Verfahren ist wegen seiner größeren Empfindlichkeit der Jodmethode bei Mikrobestimmungen vorzuziehen. *c) Bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat* wurde ganz entsprechend verfahren. Nach 5 min Einwirkung wurde angesäuert, mit KJ versetzt und zurücktitriert. Die Ergebnisse liegen ebenfalls alle niedriger als die mit Jodlösung erhaltenen und die Empfindlichkeit ist nicht so groß wie beim Hypochloritverfahren, da man Permanganat in größerem Überschuß verwenden muß.

Barbara Grüttner.

Bei dem jodometrischen Bestimmungsverfahren von W. Zimmermann[2] wird die das Sulfid enthaltende Cadmiumacetat-Natriumacetat-Absorptionsflüssigkeit zu neutraler Jodid-Jodatlösung gegeben; dann wird angesäuert und der Jodüberschuß zurücktitriert. Wie P. O. Bethge[3] in Fortsetzung seiner Versuche feststellte, erhält man aber auf diese Art bedeutend zu hohe Resultate, offenbar weil ein Teil des Sulfidschwefels in der zunächst alkalischen Lösung bis zu Sulfat oxydiert wird. Gibt man dagegen die sulfidhaltige Cadmiumacetatlösung in den oben beschriebenen Kolben mit Hahntrichter und läßt man nach Evakuieren durch den Trichter zuerst den Überschuß an Salzsäure und dann erst die Jodid-Jodatlösung zufließen, so werden theoretische Werte erzielt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 129—139 (1953). Swed. Forest Prod. Res. Lab., Stockholm (Schweden).

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **35**, 80 (1950); vgl. diese Z. **132**, 300 (1951).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 113—116 (1954).

Nach weiteren Versuchen von P. O. Bethge[1] werden Hypochlorit oder Permanganat als Oxydationsmittel zweckmäßig durch *Kaliumjodat* ersetzt. In heißer, genügend stark alkalischer Lösung (4 n in bezug auf NaOH) wird der Sulfidschwefel durch Jodat quantitativ zu Sulfat oxydiert. Man erhält die Lösung etwa 10 min im Sieden, kühlt dann ab, versetzt mit KJ, säuert an und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Die Resultate sind bei Anwendung von etwa 2,5 mg Sulfidschwefel auf ± 1% genau. Gegenüber Hypochlorit und Permanganat hat Jodat den Vorzug, in kochender Natronlauge stabil zu sein. K. Brodersen.

Nach J. A. Kitchener, A. Liebermann und D. A. Spratt[2] eignet sich *zur Schwefelwasserstoffbestimmung* die *Absorption und gleichzeitige Oxydation in alkalischer Hypochloritlösung*. Sulfid wird dabei quantitativ zu Sulfat oxydiert. Man bestimmt den unverbrauchten Hypochloritrest jodometrisch und berechnet daraus den Sulfidgehalt. Reine Hypochloritlösungen sind besonders in Gegenwart von freiem Alkali im Dunkeln monatelang titerbeständig und können auch unzersetzt gekocht werden. — *Arbeitsvorschrift zur Schwefelbestimmung im Eisen*. Man verwendet einen der üblichen Destillierapparate (im Original ist eine einfache Ausführungsform abgebildet) und wägt etwa 1 g der zu untersuchenden Probe in den Entwicklungskolben ein. In der Vorlage befinden sich 25 ml Wasser und 25 ml Standard-Hypochloritlösung, hergestellt durch langsames Einleiten von Chlor in 0,4 n Natronlauge bis die Lösung in bezug auf ClO^- 0,1 n ist. Direktes Licht ist zu vermeiden. Man leitet 10 min lang Wasserstoff durch die Apparatur, um die Luft zu vertreiben, bringt 20 ml Salzsäure (1 : 1) in den Entwicklungskolben, sorgt durch vorsichtiges Erhitzen auf einer Kochplatte für gleichmäßige Gasentwicklung und läßt einen langsamen Wasserstoffstrom durch die Apparatur hindurchtreten. Von der vollständigen Absorption des Schwefelwasserstoffes überzeugt man sich durch Bleiacetat- oder Jodstärkepapier an der Gasaustrittsstelle. Ist die Probe gelöst, kocht man den Inhalt im Entwicklungskolben 5 min lang, um den Schwefelwasserstoff vollständig überzutreiben, nimmt die Apparatur auseinander, kocht den Inhalt der Vorlage 5 ± 1 min, wobei der anfängliche ausgeschiedene Schwefel quantitativ zu Sulfat oxydiert wird. Die gekühlte mit 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung, 20 ml 2 n Salzsäure und 5 ml Stärkelösung versetzte Flüssigkeit titriert man mit 0,05 n Thiosulfatlösung, wobei 1 ml Thiosulfatlösung 0,200 mg Schwefel entspricht. — Die Resultate sind auf etwa 0,3% (relativ) genau. Die Empfindlichkeitsgrenze des Bestimmungsverfahrens liegt bei etwa 0,0024 mg S, entsprechend 0,00024% bei 1 g Einwaage. Vergleiche mit gravimetrischen Methoden ergeben befriedigende Übereinstimmung. H. Kurtenacker.

Einen Beitrag zur colorimetrischen Bestimmung von Sulfid-Ionen bringen E. Treiber, H. Koren und W. Gierlinger[3]. Sie überprüfen durch Aufnahme von Absorptionskurven eine Anzahl bekannter colorimetrischer Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Sulfid-Ionen hinsichtlich der Empfindlichkeit, des Absorptionsmaximums und der Stabilität der erzielten Färbungen. Sie beschäftigen sich ferner mit der Kontrolle bekannter qualitativer Nachweise sowie quantitativer Bestimmungen von Sulfid mittels Metallsalzlösungen. Es werden die Absorptionskurven der kolloidal gelösten Metallsulfide von Pb, Ag, Pd, As, Hg[1], Sn, Sb, Cu, Cd, Ni, Bi, unter Zusatz verschiedener Schutzkolloide wie Gelatine, Gummi arabicum, Polyvinylpyrrolidon („Kolloidon") sowie Carboxylmethylcellulose („Tylose KN 600") aufgenommen. Von den weniger empfindlichen Metallsulfidreagenzien wird das Kupfersulfidsol empfohlen, welches aus Glykokollkupfer sowie Kupferacetat und

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 310—311 (1954).
[2] Analyst (London) **76**, 509—516 (1951). Imp. College, London, S.W. 7.
[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 32—41 (1953). Univ. Graz.

1%iger Glycerinlösung unter Zusatz von Isopropanol besteht. Es ist sehr stabil, benötigt keinen oder nur geringen Schutzkolloidzusatz und zeigt eine sehr gute zeitliche Konstanz hinsichtlich der Absorption. Wismutlösungen erwiesen sich auch für den Nachweis von Sulfid-Ionen besonders geeignet, weil sie nicht lichtempfindlich wie Silberlösungen sind, außerdem keine Nebenreaktionen mit Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid geben und keinen freien Schwefelwasserstoff absorbieren. Es wird folgendes Reagens mit beschränkter Haltbarkeit angegeben. Man löst 0,220 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ in 25 ml einer 3,2%igen Mannitlösung, gibt danach 8 ml reines Glycerin und 36 ml einer 2,5%igen filtrierten Gummi arabicumlösung zu und füllt mit einem Essigsäure-Natriumacetatpuffer (6 Vol 0,2 m Na-Acetatlösung + 1 Vol 0,2 m Essigsäure) auf 100 ml auf. Nach etwa 12stündigem Stehen wird durch ein dichtes Filter abfiltriert. Die Lösung ist bis auf einen geringen Tyndalleffekt klar. Die größte Farbtiefe soll mit diesem Reagens nach 10 min erreicht werden und über 2 Std konstant sein. Nach den angewandten Meßmethoden[1] wurden etwa 5 μg S^{--} in 100 ml Reagenslösung nachgewiesen. H. Pohl.

Ein Verfahren zur polarographischen Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff nebeneinander entwickeln P. Zuman, R. Zumanová und B. Souček[2] aus ihrem früher[3] mitgeteilten Verfahren zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff. *Für die Bestimmung von Schwefelwasserstoff allein* fügt man die zu prüfende Probe zu 5 ml wäßriger 0,1 m Natronlauge oder leitet mit langsamen Stickstoffstrom ein bekanntes Volumen des zu untersuchenden Gases ein und polarographiert. Dabei ist noch 10^{-5} m Schwefelwasserstoff in der Lösung erfaßbar. Sollen *Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff nebeneinander* ermittelt werden, benutzt man 4,5 ml 2%ige äthanolische Diäthylaminlösung, der man die Probe zusetzt. Nach Zugabe von 0,5 ml 2 n Lithiumchloridlösung und Verdrängung des Sauerstoffs durch Stickstoff wird polarographiert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer unter gleichen Bedingungen erhaltenen Eichkurve. Schwefelwasserstoff ist noch neben der hundertfachen Schwefelkohlenstoffmenge bestimmbar, die Schwefelkohlenstoffbestimmung wird nicht von fünffachen Überschuß an Schwefelwasserstoff gestört. H. Freytag.

Sulfat. R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West[4] änderten ihre früher[5] beschriebene *komplexometrische Sulfatbestimmungsmethode* zu einem indirekten, aber rascher ausführbaren Verfahren ab. Man bringt die Sulfatlösung mit 2 n Salzsäure auf p_H 1, erhitzt auf 95 °C, gibt einen Überschuß von 10—20% an 0,02 m Barriumchloridlösung schnell zu, rührt 2—3 min stark die nunmehr 150—200 ml betragende Lösung, erhöht nach 10—15 min den Überschuß an Bariumchloridlösung auf 40%, filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht mit kaltem Wasser, fügt zum Filtrat einen annähernd zweifachen Überschuß einer 0,02 m Komplexon III-lösung und 20 ml Pufferlösung (16,5 g NH_4Cl und 226 ml konz. Ammoniak im Liter) zu und titriert mit 0,02 m Magnesiumchloridlösung, Eriochromschwarz T als Indicator, zurück.

[1] Treiber, E., und H. Koren: Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 108 (1951).

[2] Chem. Listy **47**, 1409—1410 (1953) [Tschechisch]. Polarogr. Inst., Prag.

[3] Zuman, P., R. Zumanová u. B. Souček: Chem. Listy **47**, 178 (1953); vgl. diese Z. **140**, 358 (1953).

[4] Chem. and Ind. **1954**, 850—851. Univ. Edgbaston, Birmingham (England).

[5] Belcher, R., D. Gibbons and T. S. West: Chem. and Ind. **1954**, 127; vgl. diese Z. **143**, 210 (1954). Einwände gegen diese Methode vgl. bei Gwilt, J. R., Chem. and Ind. **1954**, 309; vgl. diese Z. **143**, 216 (1954); Jackson, P. J.: Chem. and Ind. **1954**, 435; vgl. diese Z. **143**, 210 (1954). Erwiderung auf die Einwände: West, T. S., Chem. and Ind. **1954**, 608.

Die Komplexonmethode zur Barium- und Sulfatbestimmung (Schwefelbestimmung in organischen Substanzen) läßt sich nach K. Tettweiler und W. Pilz[1] wesentlich verbessern, wenn man der Lösung eine Spatelspitze Zinkkomplexonat zusetzt. Der sonst schleppende Farbumschlag im Äquivalenzpunkt wird dadurch sehr scharf. (Sehr wichtig ist, daß man reinstes Monozinksalz der Äthylendiamintetraessigsäure verwendet). Er erfolgt mit einem Tropfen einer 0,01 m Komplexonlösung. Die Genauigkeit beträgt ± 0,1%. — *Ausführung.* Man versetzt 10—100 ml Lösung, die 0,01—5 mg Schwefel als Sulfat enthalten sollen, in der Kälte mit einem Überschuß 0,01 m Bariumchloridlösung, kocht auf, gibt 5 Tropfen 25%iger Salzsäure und bei 40—60° C auf 100 ml Lösung 1 g Ammoniumchlorid, 10—20 ml konz. Ammoniak und Indicator zu und titriert die warme Lösung nach Zusatz einer Spatelspitze festen Zinkkomplexonats mit 0,01 m Komplexon III-lösung bis zum Farbumschlag von Weinrot nach Blau. Auch *Strontium* und *Calcium* lassen sich so bestimmen. K. Brodersen.

Zur indirekten polarographischen Sulfatbestimmung fällt man nach O. A. Ohlweiler[2] mit einer bemessenen Menge Bleilösung bekannten Gehaltes und bestimmt dann den in der Lösung vorhandenen Bleigehalt polarographisch. Die Fällung muß entweder 30 min lang mechanisch oder mindestens 20 min mit Wasserstoff gerührt werden, damit sich das Sättigungsgleichgewicht einstellt. Es muß außerdem sichergestellt sein, daß stets die gleiche ionale Konzentration herrscht und daß diese sogar stets auf den gleichen Elektrolyten zurückzuführen ist, da die Löslichkeit des Bleisulfats von der Art und von der Konzentration des Zusatzelektrolyten deutlich abhängt. Wird auch die Temperatur auf 0,5 C konstant gehalten und wird nach Gleichgewichtseinstellung von z. B. 0,2 g Bleisulfat in 100 ml 0,1 m Kaliumnitratlösung (die zur Vermeidung einer Hydrolyse 0,005 m an Salpetersäure sein soll) filtriert und die Hälfte des Filtrats mit 2,5 ml 1 n Natronlauge, 0,5 g Natriumsulfit und 2 Tropfen 0,1%iger Methylrotlösung versetzt und polarographiert, oder werden 20 ml $2 \cdot 10^{-4}$ m Kaliumsulfatlösung in 0,1 m Kaliumchloridlösung (mit 0,005 m Salzsäure), die 0,02% Gelatine enthält, mit 0,1 g Bleisulfat versetzt, 20 min mit Wasserstoff gerührt und *ohne zu filtrieren* polarographiert, so werden Löslichkeitsangaben erhalten, die je nach Sulfatgehalt (10^{-4} bis $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m) nur 5,6—2,1% Relativfehler aufweisen und vorzüglich reproduzierbar sind. Über die praktische Anwendung der Methode zur Sulfatbestimmung in Wasser und Salzen bzw. zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl soll noch berichtet werden. K. Cruse.

L. Erdey und F. Paulik[3] bestimmen den *Schwefelgehalt von Sulfaten durch Erhitzen mit Natriummetaphosphat.* Das nach der Gleichung $NaPO_3 + BaSO_4 = NaBaPO_4 + SO_3$ in Freiheit gesetzte Schwefeltrioxyd wird in Wasser, welches zur Oxydation von SO_2 etwas $NaClO_3$ enthält, absorbiert und entweder maßanalytisch oder gravimetrisch bestimmt. Durch dieses Verfahren ist eine einfache Schwefelbestimmung in *Baryt, Hochofenschlacke, Kohlenasche, Kiesabbrand, Superphosphat* usw. möglich. *Ausführung.* Die Substanz mit etwa 0,15 g SO_3 wird mit 1,2 g geglühtem und gepulvertem Natriummetaphosphat vermischt. In der Apparatur von W. Grote und H. Krekeler[4] wird mit der Wasserstrahlpumpe ein Luftstrom

[1] Naturwissenschaften **41**, 332—333 (1954). Farbenfabriken Bayer, Wuppertal.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 476—488 (1953). Escola de Engenharia, Porto Alegre (Brasilien).

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **4**, 37—53 (1954). Techn. Univ. Budapest.

[4] Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Z. **98**, 463 (1934).

durch 3 Vorlagen mit 50%iger Kalilauge, 50%iger Phosphorsäure und Calciumchlorid gesaugt und anschließend über die Analysensubstanz geführt, die in einem Quarzrohr nach halbstündigem Aufheizen 2 Std auf 1000° C erhitzt wird. Die entweichenden Gase werden in 2 Waschflaschen mit feinporigem Glasfilter oder anderen geeigneten Gefäßen durch 0,1%ige $NaClO_3$-Lösung geleitet. Die vollständige Absorption des Schwefeltrioxyds wird durch einige Tropfen Alkohol erleichtert, da durch die veränderte Oberflächenspannung die Bildung feinster Bläschen gefördert wird. Zum Schluß wird das ganze Quarzrohr durchgeglüht. — Die vereinigten Lösungen aus den Absorptionsgefäßen werden mit 0,1 n Natronlauge gegen einen Mischindicator aus Methylrot-Methylenblau *titriert*. Für das aus dem Glas gelöste Alkali muß ein Korrekturfaktor ermittelt werden. — Zur *gravimetrischen Bestimmung* wird die titrierte Lösung eingedampft, die Kieselsäure unlöslich gemacht, filtriert und dann $BaSO_4$ gefällt. — Bei Gegenwart von Fluor wird mit der etwa 4fachen Menge einer Mischung von Bortrioxyd und $NaPO_3$ (im Verhältnis 1:2) aufgeschlossen. Das entweichende BF_3 wird auch in der Absorptionsflüssigkeit aufgefangen. Diese wird daher 3mal mit konz. Salpetersäure eingedampft und der Rückstand 1 Std auf 150° C erhitzt, wobei sich die Fluoborsäure verflüchtigt; alsdann kann die Bestimmung wie oben weiter durchgeführt werden. G. Denk.

Zur Bestimmung kleinster Sulfatmengen verwendet R. Wickbold[1] die *photometrische Trübungstitration* nach A. Ringbom[2] und H. Frey[3], die er dadurch verbessert, daß er als Titrationsmedium möglichst hochkonzentriertes Methanol unter Beigabe von Elektrolyten (Magnesiumchlorid + Ammoniumchlorid) verwendet. Das Titrationsdiagramm weist im Äquivalenzpunkt einen scharfen Knick auf, Sulfatspuren von über 100 µg können so ohne weiteres bestimmt werden, kleinere Mengen bis etwa 30 µg nach Zusatz einer Vorgabelösung, die genau 100 µg Schwefel enthält. Sowohl in rein anorganischen als auch in organischen Substanzen nach oxydativer Verbrennung lassen sich in einem empfindlichen Photometer, z. B. dem von Kortüm, noch Konzentrationen von 1 mg/kg in 10 g Ausgangssubstanz sicher ermitteln, mit einer Fehlergrenze von ± 2% bzw. ± 10% (bei 30 µg). — *Arbeitsweise für organische Substanzen.* Aus 10 g Einwaage der zu bestimmenden Substanz erhält man nach der üblichen Verbrennung und Eindampfen des mit ein wenig Perhydrol behandelten Filtrats, wobei man noch 1 ml Natriumchloridlösung (10 g/Liter) oder, falls unter 100 µg S zu erwarten sind, genau 10 ml Vorgabelösung zugesetzt hat, einen Rückstand. Zur Vorgabelösung bereitet man aus 50 g NaCl + 31,2 ml n Schwefelsäure auf 5 Liter einen Stammansatz, der 1 : 10 zu verdünnen ist. Es sind dann in 10 ml 100 µg S und 10 mg NaCl enthalten. Nachdem die letzten Feuchtigkeits- und Salzsäurespuren im Trockenschrank bei 150° C entfernt sind, setzt man 3 ml Elektrolytlösung zu. Diese besteht aus 200 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 35 g NH_4Cl, die zu 1 Liter gelöst sind und zum Gebrauch 1 : 1 verdünnt werden. Durch Ammoniakzusatz stellt man einen p_H-Wert von 8—8,2 ein. Der Probenrückstand mit diesen Zusätzen wird nun mit etwa 10 ml Methanol aus einer Bürette versetzt und sodann mit 2 × 10 ml weiterem Methanol in die Titrierküvette übergespült, so daß entsprechend der 20 mm Kortüm-Küvette gerade 33 ml bis zur Marke benötigt werden. Unter Benutzung eines Blaufilters (BG 12 von Schott) und Kompensation des Gerätes titriert man aus einer Mikrobürette schrittweise mit

[1] Angew. Chem. **65**, 159—161 (1953). Chem. Werke Hüls GmbH,, Marl. Kreis Recklinghausen.

[2] Diese Z. **122**, 263 (1941).

[3] Anal. chim. Acta **6**, 28 (1952); vgl. diese Z. **139**, 61 (1953); siehe auch die „heterometrischen" Titrationen von M. Bobtelsky und Mitarb., vgl. diese Z. **144**, 123—126, 384 (1955).

0,5 ml Anteilen einer Maßlösung, die genau 50 μg Schwefel/ml entspricht (0,382 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$/Liter), und mißt nach jedem Zusatz. Bei Verwendung der Vorgabelösung sind 100 μg S und ein Volumen von genau 2 ml abzuziehen. Der verbleibende Reagensverbrauch mit 50 multipliziert ergibt die μg Schwefel in der Einwaage.

H. Zellner.

Mikromengen von Schwefel in anorganischer oder organischer Bindung bestimmen G. Toennies und B. Bakay[1] durch *Überführen des Schwefels in Sulfat und Nephelometrie von daraus hergestellten Bariumsulfatsuspensionen*. In diesem Falle besteht die Hauptschwierigkeit der Nephelometrie (Streulichtmessung) wie auch der Turbidimetrie (Messung des durchfallenden Lichtes) bekanntlich darin, die Bariumsulfatteilchen in möglichst gleichmäßiger und reproduzierbarer Größe zu erhalten. Außerdem dürfen sich die Teilchen nicht zu schnell absetzen. Diese Forderungen erfüllt ein Zusatz von 40% einer Äthanol-Glycerinmischung (2 : 1) zur Reaktionslösung; die Verf. konnten allerdings kein Glycerin finden, das sulfatarm genug war, um unter den Reaktionsbedingungen mit Bariumchlorid nicht schon selbst eine störende Bariumsulfatabscheidung hervorzurufen. Als praktisch sulfatfrei erwies sich dagegen Dipropylenglykol. Ein Äthanol-Dipropylenglykolgemisch (9 : 11), ebenfalls zu einer Endkonzentration von 40% den im übrigen wäßrigen Reagens- und Analysenlösungen beigemischt, hatte dieselbe stabilisierende Wirkung wie Äthanol-Glycerin. — Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse hängt stark vom Alter der zur Fällung verwendeten Bariumchloridlösung ab, da sich in ihr offenbar aus spurenweise anwesendem Sulfat allmählich Bariumsulfatkristallkeime bilden, und zwar um so langsamer, je niedriger die Bariumchloridkonzentration ist. Die von den Verf. bevorzugte 0,04 m $BaCl_2$-Lösung war erst 2 Std nach der Herstellung brauchbar und gab dann bis zum Alter von etwa 40 Std genügend reproduzierbare Werte. — Organische Substanzen schließt man in der Makro- oder Mikro-Parr-Bombe oder am besten in einem Mikro-Carius-Rohr auf und löst den Oxydationsrückstand in Wasser. Verwendet man davon ohne weiteres aliquote Anteile zur Nephelometrie, so wachsen die Meßwerte merkwürdigerweise nicht linear mit steigenden ml Analysenlösung, sondern ergeben eine durchhängende Kurve. Lineare Abhängigkeit erhält man erst, nachdem man die Aufschlußlösung länger stehen gelassen oder aufgekocht oder, was am sichersten ist, nach Zusatz von einigen ml etwa 0,003 m Kaliumnitratlösung (um Schwefelsäureverluste zu vermeiden) trockengedampft und den Rückstand wieder in Wasser mit 40% Äthanol-Dipropylenglykolmischung aufgenommen hat. Bei jeder Analyse macht man mehrere Ansätze mit verschiedenen ml Aufschlußlösung und setzt gleichzeitig eine Reihe von Eichlösungen mit bekannten Schwefelgehalten an. Liegen die Meßwerte beider Reihen auf Geraden, die sich beim Schwefelwert 0 schneiden, so kann man die Ergebnisse als zuverlässig ansehen. Von fremden Ionen wird die Methode nicht gestört. — Die Konzentration an freier Säure ist in weiten Grenzen ohne Einfluß. Die Methode ist anwendbar auf Sulfatkonzentrationen von 0,01—100 mg/kg und arbeitet auf $\pm$ 1% genau.

F. Neumann.

Zur raschen Bestimmung von Schwefelsäure und Essigsäure nebeneinander benutzt E. Sommer[2] die *Leitfähigkeitsmessung*. Ein beliebiges abgemessenes Volumen des Säuregemisches wird mit eingestellter Barytlauge gegen Phenolphthalein titriert. Damit erhält man den Gesamtsäurewert. Ohne Filtrieren wird dann die Leitfähigkeit der Lösung gemessen und der zugehörige Wert für die Konzentration an Barumacetat und damit für Essigsäure einer Tabelle entnommen. Aus der Differenz

[1] Analyt. Chemistry **25**, 160—165 (1953). Inst. Cancer Res. u. Lankenau Hospital Res. Inst., Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Chem. Techn. **6**, 83—100 (1954).

ergibt sich die Schwefelsäuremenge. Zur Indication wird ein Kathodenstrahloscillograph verwendet. Die Fehlerspanne liegt innerhalb 0,5%. Barbara Grüttner.

Die Titration von Thiocyanat mit Cer(IV)-sulfatlösung liefert nach G. S. Deshmukh und M. K. Joshi[1] auf wenige Zehntel Prozent genaue Resultate, wenn man wie folgt verfährt: Man fügt zu einer bekannten überschüssigen Menge von Standard-Cer(IV)-lösung die zu untersuchende Thiocyanatlösung und bringt die Acidität der Lösung durch Zugabe von konz. Schwefelsäure auf 6 n. Hierauf kocht man 10–15 min gelinde bis zum Verschwinden des HCN-Geruches, kühlt auf Raumtemperatur und titriert den Cer(IV)-überschuß mit einer Standardlösung von Mohrschem Salz unter Verwendung des Ferroinindicators zurück. — Bei niedrigerer Säurekonzentration oder unvollständiger Entfernung von HCN ergeben sich fehlerhafte Resultate. A. Kurtenacker.

Uran. Da sich herausgestellt hatte, daß bei Felduntersuchungen in Erzminen das Geiger-Müller-Gerät bei Gegenwart anderer radioaktiver Elemente nicht hinreichend zuverlässig arbeitet, schlägt A. de Sousa[2] eine rasche, *mikrochemische Nachweisreaktion für Uran* vor, die auf der Umsetzung von *Uranyl-Ionen mit Oxin beruht*, wobei in neutraler oder alkalischer Lösung ein rotbrauner Niederschlag der Zusammensetzung $UO_2(C_9H_6NO)_2 \cdot C_9H_6NOH$ entsteht. — *Ausführung.* Die Mischung aus 1 g des feingepulverten Erzes und 10 ml konz. Salzsäure wird erwärmt bis ein dickflüssiger Rückstand hinterbleibt. Nach dem Abkühlen gibt man 20 ml Ammoniumcarbonatlösung (20 g in 100 ml konz. NH_3 + 100 ml Wasser) hinzu, wodurch die störenden Verunreinigungen, in erster Linie Mangan, Eisen und Phosphat gefällt werden, und filtriert. Dann bringt man einen Tropfen einer 5%igen alkoholischen Oxinlösung auf Filtrierpapier und auf die feuchte Stelle einen Tropfen des oben erhaltenen klaren Filtrats. Bei Anwesenheit von mindestens 10 μg Uran bildet sich ein rotbrauner Flecken. G. Denk.

Die columetrische Methode zur Bestimmung von Uran mit Dichromatlösung nach I. M. Kolthoff und J. J. Lingane[3] kann nach J. M. Schreyer und C. F. Baes jr.[4] dadurch verbessert werden, daß man die Uranlösung 4,5 molar an Schwefelsäure macht, mit einem Überschuß an Phosphorsäure versetzt und dann im Reduktor reduziert. Dabei entsteht kein Uran(III), sondern ausschließlich Uran(IV), so daß die Oxydation mit Luftsauerstoff vor der Titration entfallen kann. Uran(IV)-phosphat scheidet sich in der stark sauren Lösung nicht ab. *Ausführung.* Zu einer Probe, die etwa 2 Millimole Uran(VI) in Lösung enthält, gibt man 20 ml konz. Schwefelsäure und 20 ml 85%ige Phosphorsäure. Etwa vorhandene Nitrate müssen durch Abrauchen mit Schwefelsäure vorher vollständig zerstört werden. Die auf 75–80 ml verdünnte und abgekühlte Lösung saugt man mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 ml/min durch einen Jones-Reduktor, sodann wäscht man einmal mit 20 ml 3 m Schwefelsäure, 3mal mit je 40 ml 7,5%iger Schwefelsäure und schließlich mit 40 ml Wasser nach. Die mit den Waschwässern vereinigte reduzierte Lösung soll die charakteristische helle Blaugrünfarbe von Uran(IV) in phosphorsaurer Lösung zeigen. Man fügt 30 ml Eisen(III)-chloridlösung (100 g/Liter) zu, schwenkt um und läßt 5–10 min stehen, bis die Lösung deutlich gelb geworden ist. Nach Zugeben von 15 ml 85%iger Phosphorsäure und 8 Tropfen Diphenylaminsulfonatindicator titriert man sofort mit 0,1 n Dichromatlösung, bis der scharfe Endumschlag nach Purpur erreicht ist. H. Zellner.

[1] J. Indian. chem. Soc. **31**, 413–414 (1954). Hindu Univ., Banaras (Indien).

[2] Mikrochem. verein. u. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 319–321 (1953). Instituto Superior Technico, Lissabon (Portugal).

[3] J. Amer. chem. Soc. **55**, 1871 (1933); vgl. diese Z. **99**, 121 (1934).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 644–645 (1953). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

Für die Bestimmung von Uran(VI) empfehlen M. Bobtelsky und M. Halpern[1] die *heterometrische Titration*[2] *mit Cyanoferrat(II)-lösung*. 0,5—3 mg Uran in 10 ml Lösung können auf 0,2—3% genau bestimmt werden. Analysenfehler durch Adsorptionserscheinungen am $UO_2[Fe(CN)_6]$-Niederschlag treten nicht auf. *Ausführung*. Man versetzt die Uran(VI)-salzlösung, die 0,5—3 mg U in 10 ml enthält, mit 1—2 ml konz. NH_4NO_3-Lösung und so viel Tropfen konz. Essigsäure, daß 0,1 n Konzentration erreicht wird. Hierauf titriert man tropfenweise unter starkem Rühren mit 0,002 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung. Nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit erfolgt die Ablesung der optischen Dichte im „Heterometer"[2] (unter Verwendung eines Rotfilters, um Störungen durch die Niederschlagsfarbe zu vermeiden). Der nächste Zusatz der Maßflüssigkeit erfolgt stets erst, wenn die Galvanometerausschläge konstant geworden sind. Man trägt die abgelesenen optischen Dichten gegen die zugesetzten Volumina Maßflüssigkeit auf und erhält den Äquivalenzpunkt als scharfen Schnittpunkt zweier Geraden. Wenn der Urangehalt der Probe unbekannt ist, führt man zweckmäßig zunächst eine ungefähre Titration durch Aufnahme weniger Punkte aus; dann erst folgt die endgültige Titration.

A. Kurtenacker.

Die heterometrische Mikrobestimmung von Uran(VI) gelingt nach M. Bobtelsky und M. Halpern[3] auch durch *Titration mit Dinatriumphosphatlösung*. Man kann 1—8 mg Uran in 10 ml Lösung in 15 min auf 0,01 mg genau bestimmen. Durch Zusatz von Urotropin oder Äthylendiamin tritt keine Änderung der Empfindlichkeit ein, wohl aber durch Zusatz von Pyridin, Chinolin und Chinin, in deren Gegenwart man noch in 0,0005 m Uranlösung titrieren kann. Der Zeitbedarf beträgt dann allerdings 50 min. — *Ausführung*. Man gibt zu 10 ml Probelösung 0,5 ml 4 m Ammoniumchloridlösung oder 5 ml 0,2 m Pyridin-, Chinolin- oder Chininlösung, ein paar Tropfen Essigsäure und titriert mit 0,01—0,004 m Na_2HPO_4-Lösung auf das Maximum der optischen Dichte.

Über die papierchromatographische Uranbestimmung berichten H. Seiler, M. Schuster und H. Erlenmeyer[4]. Sie benutzen als Lösungsmittel ein Gemisch aus 81 ml Methyläthylketon und 0,5 ml Acetonylaceton, das bis zur Mischbarkeitsgrenze mit 2 n Essigsäure versetzt ist. Durch Betupfen des aufgetragenen Untersuchungstropfens nach Eintrocknen mit 1 Tropfen einer 2 n Sodalösung und Eintrocknenlassen erreicht man, daß Fe^{+++} und Cu^{++} nicht wandern und so die *Uranbestimmung in Gesteinen* nach Aufschluß in einer Soda-Salpeterschmelze in salpetersaurer Lösung möglich ist. Man chromatographiert 10 Std lang aufsteigend und besprüht mit 5%iger Kaliumcyanoferrat(II)-lösung. Die Flecken werden anschließend planimetriert.

K. Brodersen.

Fluor. I. Sheft, H. H. Hyman und J. J. Katz[5] beschreiben eine *maßanalytische Methode zur Bestimmung von elementarem Fluor*, die auf der bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ ablaufenden Reaktion mit Brom nach der Gleichung: $3F_2 + Br_2 \rightarrow 2BrF_3$ beruht. Man löst eine gemessene Menge Brom in Bromtrifluorid (Siedepunkt 127° C) und läßt das zu analysierende Fluorgas zutreten, bis die rotbraune Bromfarbe scharf in die hellgelbe Farbe der mit Fluor gesättigten Bromtrifluoridlösung übergeht. Die Werte sind auf ± 2% genau. Zur Durchführung der Analysen dient eine Nickelapparatur. Das zu untersuchende Fluor befindet sich in

[1] Anal. chim. acta (Amsterdam) **11**, 84—87 (1954). Univ. Jerusalem (Israel).
[2] Vgl. diese Z. **144**, 123—126 (1955).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 188—191 (1954).
[4] Helv. chim. Acta **37**, 1252—1253 (1954). Univ. Basel.
[5] Analyt. Chemistry **25**, 1877—1879 (1953). Argonne Nation. Lab., Lemont, Ill.

einem Tank von bekanntem Rauminhalt (1125 ± 2 ml); die Mengenbestimmung erfolgt durch Messung des Druckes. Die Temperatur wird konstant gehalten. Die Titrationszelle ist aus einem durchsichtigen Kunststoff „Kel-F" (einem hochpolymeren Chlortrifluoräthylen) hergestellt. Man pipettiert eine bestimmte Menge Brom in das in der Zelle befindliche Bromtrifluorid, kühlt mit flüssigem Stickstoff, evakuiert und läßt nach dem Wiedererwärmen (nicht über −30° C, da sonst zum Teil Brompentafluorid entsteht) Fluorgas aus dem Tank bis zum Verschwinden der Bromfarbe zutreten. Das Verfahren kann außer zur Fluorbestimmung auch zur *Bestimmung von Brom* oder von Substanzen dienen, die mit Bromtrifluorid Brom freisetzen. Dazu gehören *Metalle, Oxyde und Halogenide* (außer Fluoriden). Ebenso kann *Brompentafluorid* auf Grund der Umsetzung mit Br_2 bei 150–200° C bestimmt werden: $3\,BrF_5 + Br_2 = 5\,BrF_3$. H. Kurtenacker.

Für die gravimetrische Bestimmung von Fluor als Lanthanfluorid destillieren A. I. Popov und G. E. Knudson[1] das Halogen als Fluorkieselsäure ab, fällen mit einer Lanthannitratlösung bekannten Gehalts und bestimmen den Überschuß an Lanthan gravimetrisch mit Kupferron. Der sehr feinteilige Niederschlag von Lanthanfluorid wird durch Zugabe von Acetat-Ionen flockig und leicht filtrierbar; empfehlenswerter ist, ihn zu zentrifugieren. Lanthanfluorid selbst ist als Wägeform ungeeignet, da es beim Erhitzen teilweise Zersetzung erleidet. – *Ausführung.* Die Einwaage mit 10—100 mg Fluor wird mit 10 ml 70%iger Überchlorsäure unter Zusatz einiger Glasperlen und allmählichem Zusatz von Wasser bei 135—155° C destilliert. In 40—50 min sollen 175—200 ml übergehen. Das Destillat versetzt man mit 10 g NH_4NO_3, macht mit konz. Ammoniak gegen Methylorange alkalisch, dann mit verd. Salpetersäure deutlich sauer und gibt einen Überschuß einer Lanthannitratlösung mit 25 g $La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ im Liter hinzu. Man erhitzt nahe zum Sieden, versetzt mit 0,5 ml Eisessig und läßt 3 n Ammoniak bis zum Auftreten einer Trübung zutropfen. Die Lösung, die gegen Methylorange noch sauer sein soll, wird zentrifugiert und der Niederschlag zweimal mit 25 ml einer 5%igen NH_4NO_3-Lösung gewaschen. Nun macht man die Lösung basisch gegen Methylorange, sie muß aber noch sauer gegen Lackmus sein, gibt 1,5–2 g Kupferron dazu, filtriert, wenn der Niederschlag sich zusammengeballt hat, wäscht mit Wasser und erhitzt 4–6 Std auf 800–900° C. Soll der Niederschlag von Lanthanfluorid filtriert werden, dann wird die Mischung im Meßkolben verdünnt und nur ein aliquoter Teil davon filtriert. Beleganalysen von NaF, CaF_2 und Na_2PO_3F zeigen Abweichungen von etwa 1% von der Theorie. – Für die *Bestimmung von Fluor in einer organischen Verbindung* (p-Fluoracetanilid) wurden 0,3 g der Substanz mit 15 g Na_2O_2, 1,4 g KNO_3 und 0,3 g Zucker in der Parr-Bombe geschmolzen. Der Rückstand wurde in 125 ml Wasser gelöst, teilweise mit Überchlorsäure neutralisiert, filtriert und das Filtrat anschließend mit Überchlorsäure angesäuert. Aus dieser Lösung wurde dann Fluor als $H_2[SiF_6]$ abdestilliert. G. Denk.

R. Belcher und S. J. Clark[2] verwenden *zur Bestimmung von Fluorid im Bereiche von 5–65 mg Fluor-Ion die Titration mit Calciumchlorid*, indem man mit dieser eingestellten Lösung im Überschuß fällt, über Nacht stehen läßt und dann die unverbrauchten Ca-Ionen mit *Komplexon III-lösung* und Eriochromschwarz T als Indicator zurücktitriert. Halogenide, Sulfate, Phosphate und Arsenate stören nicht, wenn der CaF_2-Niederschlag vor der Rücktitration abfiltrirt wird. – *Ausführung.* Die 5–65 mg Fluorid auf 50 ml enthaltende Lösung der Probe versetzt man mit verdünnter Salzsäure, bis sie gegen Methylrot schwach sauer reagiert.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 892–894 (1954). State Univ. Iowa City, Iowa (USA).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 222—228 (1953). Univ. Birmingham (England).

Dazu fügt man 20 ml einer eingestellten Calciumchloridlösung, und zwar für Mengen unter 25 mg F 0,1 n, für Mengen über 25 mg F 0,2 n $CaCl_2$-Lösung. Die Gesamtmischung neutralisiert man mit 0,1 n Ammoniaklösung gegen Methylrot, bis die rote Farbe des Indicators eben verschwindet. Durch tropfenweisen Zusatz von 0,02 n Salzsäure stellt man wieder eine schwache Rosafärbung her (p_H 4,5). Man kocht dann noch 15 min und läßt bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Wenn störende Ionen vorhanden sind, filtriert man am nächsten Morgen den CaF_2-Niederschlag über Filterschleim ab, wäscht ihn dreimal mit je 10 ml 5%iger Ammoniumnitratlösung und verwirft Filter mit Niederschlag. Zum Filtrat fügt man 1 ml Pufferlösung [67,5 g Ammoniumchlorid, gelöst in 570 ml Ammoniak (D 0,880) und auf 950 ml mit Wasser verdünnt, mischt man mit einer Lösung von 0,508 g Magnesiumchlorohexahydrat und 0,93 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat in 50 ml Wasser]. Weiterhin gibt man zum Ganzen 0,3 ml 0,5%ige alkoholische Eriochromschwarz T-lösung hinzu und titriert mit 0,1 n Komplexon III-lösung (18,6 g Liter, gegen Calciumchloridlösung eingestellt), bis die Indicatorfärbung von Rot auf Blau umschlägt.

R. Belcher und P. F. Brewer[1] überprüften die Methode der *Fluorbestimmung durch Fällung als Bleichlorfluorid* mit nachfolgender Chlortitration nach Volhard. K. ter Haar[2] hatte gegen diese, von R. Belcher, E. F. Caldas und S. J. Clark[3] zur Fluorbestimmung in organischen Substanzen angewendete Methode eingewendet, daß die Rotfärbung durch Eisenrhodanid am Titrationsende rasch verblasse und dadurch die Titrationsergebnisse unsicher mache. Die Versuche von Belcher und Brewer ergaben jedoch, daß bei Anwendung von 25—200 mg F die Rotfärbung im Endpunkt kaum verblaßt und der geringe ausbleichende Effekt der Fluor-Ionen außerdem durch eine kleine, bei der Titration mit 0,1 n Lösungen zu vernachlässigende Menge Rhodanidlösung beseitigt wird. Günstig wirken ferner Zusätze zur Bindung der Fluorid-Ionen, wie Ca-Salze, Al-Salze oder Borsäure. Die beste Wirkung hat eine Erhöhung der Menge des Eisenalaunindicators. — *Ausführung.* Man löst das Bleichlorfluorid in 25—100 ml 2 n Salpetersäure und fügt für je 0,03 g anwesendes Chlor 1 ml Nitrobenzol zu. Sodann gibt man 0,1 n $AgNO_3$-Lösung mit einem Überschuß von 1—4 ml zu, schüttelt kräftig ungefähr 40 sec lang und titriert bei Raumtemperatur nach Zusatz von 5 ml gesättigter Ammoniumeisenalaunlösung und gegebenenfalls von 10 ml gesättigter Borsäurelösung oder 10 ml Aluminiumsulfatlösung (40 g/100 ml) mit 0,1 n KSCN-Lösung bis zur beständigen Rotbraunfärbung. H. Zellner.

Nach G. Brunisholz und J. Michod[4] kann das Titrationsverfahren zur *Bestimmung von Fluor mit Cer*(III)*-chloridlösung*[5] durch Verwendung von Murexid als Indicator verbessert werden. Die Fluoride oder Fluosilicate werden erst mit Natronlauge in Alkalifluoride übergeführt, dann wird der p_H-Wert der Lösung auf 5—6 gebracht, Methanol hinzugegeben und titriert. Wenn sämtliche Fluor-Ionen als CeF_3 ausgefällt sind, schlägt der Indicator von rotviolett nach rotorange um. Die Titration wird durch alle Ionen gestört, die mit Cer reagieren, z. B. CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} und Acetat-Ionen. Alle Reagenzien müssen daher CO_2-frei sein. Cl^--Ionen stören nur, wenn ihre Konzentration größer als 0,1 n ist. — *Ausführung.* Zu 50 ml der Lösung mit 1—10 mg F gibt man so viel 0,1—0,2 n carbonatfreie Natronlauge, bis Bromthymolblau umschlägt. Dann tropft man 0,1 n Salzsäure hinzu, bis die Lösung

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 235—238 (1953).
[2] Intern. Congress Anal. Chem. Oxford 1952, Paper 27.
[3] Analyst (London) **77**, 602 (1952); vgl. diese Z. **139**, 291 (1953).
[4] Helv. chim. Acta **37**, 598—602 (1954). Univ. Lausanne (Schweiz).
[5] Vgl. A. Kurtenacker und W. Jurenka: Diese Z. **82**, 215 (1930).

gelb ist, versetzt mit ebensoviel Methanol wie das Volumen der Lösung ausmacht und gibt einige Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von 10 mg Murexid in 20 ml Wasser hinzu, bis die Lösung rotviolett ist. Nun titriert man langsam mit 0,05 n $CeCl_3$-Lösung gegen eine Vergleichsfarbe ($CoCl_2$-Lösung). Eine Bestimmung des Blindwertes mit den Reagenzien ist unbedingt erforderlich, da der Indicator bis zum Umschlag etwa 0,03 ml $CeCl_3$-Lösung verbraucht. Bei Abwesenheit von Fluor geht der Umschlag von rotviolett nach gelborange.

G. Brunisholz und J. Michod[1] geben auch *eine Verbesserung des Destillationsverfahrens nach* H. H. Willard und O. B. Winter[2] an. Nachteile dieses Verfahrens sind, daß größere Mengen Phosphat und ebenso Eisen und Aluminium stören. Um ein Mitreißen von Tröpfchen bei der Destillation zu vermeiden, verwenden Verf. eine Modifikation der Apparatur zur NH_3-Bestimmung von J. K. Parnas[3]. Der Destillationskolben hat einen seitlich aufsteigenden Teil mit Tropfenfänger, der als Rückflußkühler wirkt und gegen Wärmeverlust isoliert ist. Die Destillation muß so eingestellt werden, daß nur ein schwacher Rückfluß stattfindet. Statt der nicht ungefährlichen Überchlorsäure wird Phosphorsäure verwendet, durch die Eisen und Aluminium komplex gebunden werden. Die Temperatur wird mit Kontaktthermometer und Relais automatisch geregelt. *Ausführung.* In den Destillationskolben werden 1 g Quarzmehl, die Analysensubstanz mit 5—30 mg F, etwas Wasser, 15 ml 85%iger Phosphorsäure und einige Glasperlen als Siedesteinchen gegeben. Das Gesamtvolumen soll nicht mehr als 50 ml betragen. Wenn die Temperatur von 135° C erreicht ist, wird im Wasserdampfstrom so schnell destilliert, daß in etwa 20 min 250 ml übergehen. Im Destillat wird Fluor mit 0,05 n $CeCl_3$-Lösung titriert. Die Temperatur muß auf ± 1° C konstant bleiben. CO_2 stört; enthält die Substanz Carbonate, so wird nach dem Ansäuern mit H_3PO_4 erst das Kohlendioxyd mit einem Luftstrom herausgespült. Der Fehler der Bestimmung beträgt etwa ± 1%.

G. Denk.

Zur Bestimmung von Spuren Fluorid (z. B. im *Wasser*) haben B. J. MacNulty, G. F. Reynolds und E. A. Terry[4] ein Verfahren mit dem *Kathodenstrahlpolarographen*[5] ausgearbeitet. Es wird die sehr empfindliche polarographische Methode ausgewertet, die H. H. Willard und J. A. Dean[6] angegeben haben (Erniedrigung der Al-Solochromviolett-RS-Stufe bei −0,3 V durch Fluorid in Acetatpufferlösung, p_H = 4,6). Im einzelnen werden die folgenden Vorschriften gegeben: Gegen Methylrot mit Ammoniak oder Essigsäure neutralisierte *Lösungen mit 0,1 bis 0,8 µg F* je ml werden mit Wasser zu 40 ml ergänzt, mit 10 ml Al-Farbstofflösung versetzt und 5 min auf dem Wasserbad bei 70—75° C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 4 ml hiervon 10 min durch Stickstoff von Sauerstoff befreit und dann zwischen −0,2 und −0,9 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) polarographiert. Die neben der Farbstoffstufe ($E_{\frac{1}{2}}$ = −0,4 V) bei etwa um 0,1 V negativerem Potential auftretende Stufe wird ausgemessen und mit Eichpolarogrammen verglichen. — *Aluminiumfarbstofflösung.* Man stellt eine Lösung von 1,758 g Kaliumaluminiumsulfat und 10 ml 60%iger Überchlorsäure im Liter her, wovon kurz vor Gebrauch 10 ml mit 1 ml Überchlorsäure und Wasser auf 100 ml ver-

[1] Helv. chim. Acta **37**, 874—878 (1954) Univ. Lausanne (Schweiz).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).

[3] Diese Z. **114**, 272 (1938).

[4] Analyst (London) **79**, 190—198 (1954). Chem. Inspect. Kidbrooke, London.

[5] Reynolds, G. F., and H. M. Davis: Analyst (London) **78**, 314 (1953); vgl. diese Z. **141**, 433 (1954).

[6] Analyt. Chemistry **22**, 1264 (1950); vgl. diese Z. **133**, 439 (1951).

dünnt werden: 30 ml dieser Verdünnung werden mit 25 ml 2 n Ammoniumacetatlösung, 5 ml 0,1%iger Proteose-Peptonlösung (die 0,2 g Phenol in 100 ml enthält) und 2 ml 2 n Ammoniumchloridlösung vermischt (letztere ist zuvor mit 1 ml 1%iger Acetylacetonlösung versetzt und 5mal mit je 25 ml Chloroform 2 min lang extrahiert, dann durch Erwärmen von Chloroformresten befreit worden). Mit 5 n Überchlorsäure wird das Gemisch auf p_H 3,9 eingestellt, noch mit 20 ml 0,05%iger Solochromviolett RS-Lösung vermischt und auf 100 ml aufgefüllt.

Zur Bestimmung noch kleinerer Mengen (0,02—0,1 μg F ml) muß eine Fluoridanreicherung durch Destillation als Kieselfluorwasserstoffsäure vorgeschaltet werden, die grundsätzlich auch bei höheren Konzentrationen von Vorteil ist und die hier in der Halbmikroapparatur nach A. D. Horton, P. F. Thomason und F. J. Miller[1] im Rundkolben so ausgeführt wird, daß 15—20 ml Destillat erhalten werden. Als Al-Farbstofflösung wird an Stelle der angegebenen eine solche aus nur 3 ml Aluminiumsulfatlösung, 2,5 ml Peptonlösung, 10 ml Solochromviolettlösung, 1 ml 2 n Ammoniumchloridlösung und 10 ml Pufferlösung in 50 ml verwendet, wobei die Pufferlösung aus 300 ml 2 n Ammoniumacetatlösung hergestellt ist, die mit 60%iger Überchlorsäure auf p_H 3,66 eingestellt und dann ebenso wie die Ammoniumchloridlösung mit Acetylaceton und Chloroform behandelt wird. Statt 10 ml werden nur 5 ml dieser Al-Farbstofflösung benutzt, es wird 30 min erhitzt und dann 16—20 Std stehen gelassen, bevor das Polarogramm aufgenommen wird. Als Anode hat sich eine Ag/AgCl-Elektrode am besten bewährt. Sogar 0,004—0,002 μg/ml Fluor können noch bestimmt werden, wenn die Al-Farbstofflösung nur 0,6 ml Aluminiumsulfatlösung, 0,25 ml Peptonlösung, 2 ml Solochromviolettlösung, 10 ml Pufferlösung und 1 ml Ammoniumchloridlösung in 50 ml enthält, und wenn nur 5 ml verwendet werden. Sämtliche Reagenzien müssen extrem sauber sein, Fe und Al werden am besten mit Acetylaceton entfernt. Bei dem verwendeten Kathodenstrahlpolarographen liegt die Nachweisgrenze dann bei 0,001 μg/ml.

J. S. Beveridge, B. J. MacNulty, G. F. Reynolds und E. A. Terry[2] haben diese Methode auf die *Fluoridbestimmung in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und in Brom* angewendet. *Zur Analyse der Salzsäure* werden 16 ml mit konz. Ammoniak unter Eiskühlung neutralisiert (Methylrot). Mit 5 n Überchlorsäure wird auf p_H 2 eingestellt, mit 2 ml 0,1%iger Acetylacetonlösung kräftig gemischt und mit konz. Ammoniak wieder auf p_H 7 gebracht. Die Probe wird dann 4mal je 2 min mit 10 ml Chloroform geschüttelt, aus der wäßrigen Phase werden die Chloroformreste durch Erwärmen entfernt, man kühlt ab, setzt 3 ml Aluminiumlösung (10 μg Al ml), 1 ml Proteose-Peptonlösung und 2,5 ml 2 n Ammoniumacetatlösung zu und bringt mit Überchlorsäure auf p_H 3,9. Nach Zugabe von 2 ml Farbstofflösung wird gut durchgemischt, auf 50 ml aufgefüllt, 5 min bei 70° C gehalten und abgekühlt. 4 ml dieser Lösung werden 10 min mit Stickstoff behandelt und von —0,15 bis —0,8 V gegen die Bodenanode polarographiert. Die Stufe bei —0,32 ± 0,05 V wird gemessen und mit der Stufenhöhe verglichen, die man an einer fluoridfreien Lösung erhält (9,2 g reinstes Ammoniumchlorid in 40 ml). — *Bromwasserstoffsäure* (3 ml) wird ebenfalls mit Ammoniak (18 n) neutralisiert und auf 30 ml verdünnt. Die Entfernung der Verunreinigungen mit Acetylaceton und Chloroform ist nicht unbedingt erforderlich, wohl aber ein Cd-Zusatz, wozu ein Zusatz von 2 Tropfen einer Lösung erfolgt, die man aus 0,25 g Cd und 5 ml 16 n Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne, 3maliges Abdampfen zur Trockne mit 5 ml konz. Salzsäure und Auffüllen auf 250 ml erhält. Die Auswertung der Stufe bei —0,30 ± 0,03 V wird

[1] Analyt. Chemistry **24**, 548 (1952); vgl. diese Z. **138**, 202 (1953).

[2] Analyst (London) **79**, 267—272 (1954).

hierdurch wesentlich erleichtert. (Die Cd-Stufe liegt bei —0,53 V.) Es wird mit einer Blindprobe verglichen, die 0,2917 g Ammoniumbromid je ml enthält. — Soll *Brom* auf Fluorid analysiert werden, so mischt man 3 ml Probe mit 15 ml Wasser und 3 ml Aluminiumlösung (30 μg Al ml), erwärmt leicht bis zur Entfärbung, kocht unter Umständen 5 min, bis kein Brom mehr nachweisbar ist und läßt abkühlen. Dann wird auf 30 ml aufgefüllt und ebenso wie bei der Fluoridbestimmung in Wasser verfahren.

Die Analysenwerte für 5—30 μg F streuen um 1—5 μg. Analysen in Brom und in Salzsäure sind in der Regel genauer als solche in Bromwasserstoffsäure. K. Cruse.

B. J. MacNulty und G. J. Hunter[1] untersuchten den *Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung des Aluminium-Hämatoxylinreagenses mit Fluor-Ionen* spektrophotometrisch. Die Verf. stellten fest, daß erst nach Oxydation des Hämatoxylins zum Hämatein befriedigende Ergebnisse der Fluorbestimmung erhalten werden. Für die Oxydation genügt der in den Lösungen gelöste Sauerstoff. Die Oxydation vollzieht sich in alkalischem Medium rasch. Der gefärbte Aluminium-Hämateinkomplex wird durch F$^-$-Ionen entfärbt, weil sich $AlF(OH)_2$ bzw. $Al(OH)_3F^-$ bildet. Verfährt man bei der Fluorbestimmung nach der Vorschrift von Hunter, Mac Nulty und Terry[2], dann ist die F-Bestimmung 6mal empfindlicher als die nach der Vorschrift von M. J. Price und O. J. Walker[3] ausgeführte Bestimmung.

K. Brodersen.

Nach G. J. Hunter, B. J. MacNulty und E. A. Terry[4] lassen sich *Mikrogrammengen Fluorid spektrophotometrisch mit Hilfe des Aluminium-Hämatoxylinkomplexes* bestimmen[5]. Fluor-Ionen zerstören den purpurrot gefärbten Komplex und die Abnahme der Färbung ist proportional der Konzentration an Fluor-Ionen. Es können noch 0,05 Teile Fluorid in 1000000 Teilen Lösung mit einer Genauigkeit von etwa 10% bestimmt werden. — *Ausführung.* Man trennt von den störenden Ionen durch Destillation mit Schwefelsäure, Überchlorsäure oder Phosphorsäure bei Gegenwart von SiO_2 nach der Methode von H. H. Willard und O. B. Winter[6]. Das Destillat, etwa 160 ml, wird mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Eine gleiche Menge Natronlauge wird nun mit 0,05 m Schwefelsäure auch gegen Phenolphthalein neutralisiert und so starkt mit Wasser verdünnt, daß sich das gleiche Volumen ergibt, wie beim neutralisierten Destillat. Je 25 ml dieser beiden Lösungen pipettiert man nun in zwei 50 ml-Meßkolben und gibt zu jedem 2 ml eines Acetatpuffers. Zur Bereitung dieser Pufferlösung verdünnt man 25 ml Eisessig auf 275 ml, fügt 15 ml 18 m Ammoniak hinzu, mischt, stellt nach dem Abkühlen den p_H-Wert 4,9 ein und verdünnt auf 300 ml. Dann gibt man in jeden Meßkolben 20 ml frisch bereitete Aluminium-Hämatoxylinlösung, füllt zur Marke auf und mißt nach 1 Std in beiden Lösungen die Lichtabsorption mit der Wellenlänge 5700 A. Aus der Differenz ergibt sich die Menge an Fluor an Hand einer Eichkurve, die man in der gleichen Weise mit bekannten Mengen an Fluorid aufstellt. Zur Darstellung der Aluminium-Hämatoxylinlösung gibt man zu 250 ml Wasser 3 ml einer 5%igen wäßrigen Gummiarabicumlösung, 5 ml Aluminiumsulfatlösung (1,867 g zu 1000 ml), 5 ml einer 20%igen Ammoniumcarbonatlösung und 10 ml

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 425—440 (1953).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 351 (1952); vgl. das folgende Referat.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1593 (1952); vgl. diese Z. **140**, 152 (1953).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 351—368 (1953). Ministry of Supply, Roy. Arsenal, Woolwich, London.

[5] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934). — Vgl. auch Price, M. J., and O. J. Walker: Analyt. Chemistry **24**, 1593 (1952); vgl. diese Z. **140**, 152 (1953).

Hämatoxylinlösung, die man erhalten hat durch Auflösen von 0,25 g Hämatoxylin in 2,5 ml Methanol, Zufügen von 200 ml Wasser, 2 ml des Acetatpuffers, eines Kristalls Thymol und Verdünnen auf 250 ml. Nach 15 min stellt man unter sorgfältigem Rühren mit 6 n Essigsäure den p_H-Wert 4,9 ein, nach weiteren 15 min ist die Lösung dann verwendbar. G. Denk.

J. S. Beveridge, G. J. Hunter und B. J. MacNulty[1] berichten über die Anwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur *Fluorbestimmung in Wässern*. Die Fluorbestimmung in *Seewasser* kann direkt ohne vorangegangene Destillation erfolgen, wenn die Farbmessung gegen „künstliches" Seewasser durchgeführt wird (Zusammensetzung NaCl: 23,477 g, $MgCl_2$: 4,981 g, $SrCl_2$: 0,024 g, H_3BO_3: 0,026 g, Na_2SO_4: 3,917 g, $CaCl_2$: 1,102 g, KCl: 0,664 g, KBr: 0,096 g, $NaHCO_3$: 0,192 g/l). Der Fluorgehalt der für die Herstellung des künstlichen Seewassers verwendeten Chemikalien ist durch Destillation zu bestimmen und abzusetzen. *Bei der Fluorbestimmung in Abwässern* erhält man wegen des Schlammgehaltes leicht zu niedrige Werte; es ist daher die Abtrennung durch Destillation zu empfehlen. Zu diesem Zweck wird eine Probe auf ungefähr p_H 7 eingestellt, in der Destillationsapparatur auf 50 ml eingedampft und dann mit 50 ml konz. Schwefelsäure das Fluorid in der bekannten Weise abdestilliert. Ebenso verfährt man bei *Trink- und Flußwasserproben*, wenn der Fluorgehalt kleiner ist als 0,1 µg/ml. Die Analysen von See- und Flußwasser aus verschiedenen englischen Flüssen und Trinkwasser aus 3 englischen Städten auch mit zusätzlich zugegebenen Fluoridmengen zeigten sehr gute Ergebnisse. H. Pohl.

W. A. Powell und J. H. Saylor[2] empfehlen die *fluorimetrische Bestimmung kleiner Fluoridmengen* auf Grund der Zersetzung von Aluminiumkomplexverbindungen der beiden Farbstoffe Eriochrom-Rot B (Colour Ind. 652) Hersteller: Geigy u. Co und Du Pont und Superchrom Garnet Y (C. I. 168), Hersteller: Du Pont de Nemours und National Anilin Co. Die dabei auftretende Fluorescenzintensitätsabnahme wird mit einem Lumetron-Fluorimeter mit komplementären Filtern für erregendes und Fluorescenzlicht gemessen (Corning 5860 und 3389). Es sind zu beachten: Molverhältnis Farbstoff zu Al (1:1), genaue p_H-Einstellung, ferner der Temperatur- und der Fremd-Ioneneinfluß. Dieser letzte wird durch Destillation ausgeschaltet. Man stellt dann das Destillat mit 0,05 n Natronlauge in einem 50 ml-Meßkolben auf p_H 4—5 elektrometrisch ein und verdünnt so, daß man ins Konzentrationsgebiet der Eichlösungen kommt. (4—5 Lösungen, mit 0—50 µg Fluorid.) Dann gibt man 12,5 ml Reagenslösung RI (60 ml 2 m Essigsäure + 40 ml Natriumacetatlösung werden mit 40 ml $AlCl_3$-Lösung [50 µg Al ml], 400 ml 95%igem Äthanol, hierauf mit 60 ml 0,1%iger Eriochromrotlösung in 95%igem Äthanol gemischt und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt) oder RII (je 50 ml 2 m Essigsäure und 2 m Na-Acetatlösung + 40 ml $AlCl_3$-Lösung + 48 ml 0,1%ige Lösung von Superchrome Garnet Y, National Anilin, bzw. 33,2 ml 0,1%ige Lösung von Superchrome Garnet Y, Du Pont, mit Wasser auf 1 Liter verdünnt) hinzu, füllt zur Marke auf und mischt. Ebenso stellt man eine Blindlösung ohne Fluorid und Al her. Man läßt dann mit RI 3 Std, mit RII 1 Std stehen, füllt in die Fluorimeterzelle und mißt. Die Lösungen sind außer temperatur- auch lichtempfindlich. Die Genauigkeit der Methode bis zu 15—20 µg/Fluorid/100 ml ist die gleiche wie die der Methode von H. H. Willard und Ch. A. Horton[3]. Bei größeren F-Mengen

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 9, 330—337 (1953). Ministry of Supply, Kidbrooke, London S.E.3.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 960—964 (1953). Duke Univ., Durham, N.C. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 862 (1952); vgl. diese Z. **139**, 439 (1953).

ist die neue Methode genauer. Mittlerer Fehler für 50 μg und RI: 2,6%, für RII: 2,0%, für 25 μg mit RI oder RII: 2,8%. J. EISENBRAND.

Einen neuen Weg zur *colorimetrischen Bestimmung des Fluorid-Ions* beschreitet J. L. LAMBERT[1]. Die üblichen photometrischen Verfahren beruhen auf der Bleichwirkung der Fluorid-Ionen auf Farblacke des Zirkons und des Thoriums mit 1,2-Dioxyanthrachinonfarbstoffen, auf Eisenkomplexe oder auf Peroxytitanate. Der Verf. benutzt den *Farblack des Thoriums mit Amaranth* (Naphthionsäure-azo-2-naphthol-3,6-disulfosäure), in welchem das Thorium über ein Stickstoffatom und über den Sauerstoff des zur Azogruppe benachbarten phenolischen Hydroxyls komplex gebunden ist. Dieser Farblack läßt sich leicht auf Filtrierpapier fixieren, indem man das Papier mit einer 0,2%igen Lösung des Farbstoffes tränkt, trocknet und in eine 1%ige Lösung von Thorium(IV)-nitrat taucht. Das überschüssige Thorium wird mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Zur Fluorbestimmung wirft man ein solches, mit dem rotvioletten Thoriumfarblack imprägniertes Filter in die neutrale Fluoridlösung und schwenkt 5 min lang um. Dabei geht unter Austausch gegen Fluoridionen eine äquivalente Menge des freien Farbstoffes in Lösung. Die Lösung wird im Absorptionsmaximum bei 521 mμ photometriert oder mit Lösungen bekannten Farbstoffgehaltes verglichen. Die Eichkurve verläuft bis zu Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-3}$% F linear. Sulfate, Phosphate und Hydrogencarbonate reagieren ähnlich wie Fluorid. Von diesen Anionen und etwa störenden Kationen kann das Fluorid in bewährter Weise durch Destillation abgetrennt werden. H. SPECKER.

Für die colorimetrische Bestimmung von Fluorid schlägt H. F. LIDDELL[2] das *Thoriumsalz von 4-o-Arsonphenylazo-N-1-naphthyl-äthylendiamin* vor, das man unter bestimmten Bedingungen als braunen kolloiden Lack erhält. Mit F bildet sich eine hellrote, intensive Färbung. 4-o-Arsonphenylazo-N-1-naphthyläthylendiamin erhält man durch Diazotieren einer Lösung von 1,08 g o-Aminophenylarsonsäure in 40 ml Wasser + 10 ml verd. Salzsäure (1:10) mit 3,5 ml 10%igen Natriumnitritlösung. Die Temperatur darf 0—3° C nicht übersteigen. Der Überschuß an Nitrit wird durch Amidosulfonsäure zerstört. Man kuppelt mit einer Lösung von 1,3 g N-1-Naphthyläthylendiamindihydrochloridlösung in einem Gesamtvolumen von 200 ml bei 0—3° C. Das Produkt wird abfiltriert, aber weder gewaschen noch getrocknet. Man bestimmt in einer Probe den Feuchtigkeitsgehalt und rührt den Farbstoff mit Wasser an, so daß auf 1 Liter 1 g entfällt. Die Suspension ist mindestens 4 Monate haltbar. *Herstellung des Farblacks:* 100 ml der Farbstoffsuspension werden mit 3 ml verd. Salzsäure (1:10) und 3 ml Thoriumnitratlösung (6,96 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4\ H_2O$ in 20 ml Wasser) versetzt und auf 1 Liter aufgefüllt. Die Lösung muß 3 Std vor Gebrauch stehen, sie hält sich im Dunkeln aufbewahrt 3 Tage. Kleine Mengen an Fluorid bestimmt man am bequemsten durch visuellen Vergleich mit einer Serie von Standardlösungen. Für 0—0,6 μg F$^-$/ml setzt man eine Serie in 0,1 μg-Stufen an und verwendet 0,5 ml Farblack in 100 ml Lösung. Für 0,6—1,5 μg F$^-$/ml in 0,2 μg-Stufen: 1,5 ml Farblack in 100 ml; für 1,5—2,7 μg F$^-$/ml in 0,3 μg-Stufen: 3,0 ml Farblack in 100 ml. — *Ausführung.* Man versetzt 100 ml der zu prüfenden Lösung in einem NESSLER-Zylinder mit 0,5 ml Puffer (94,45 g Chloressigsäure und 30,0 g NaOH in 1 Liter Wasser) und mit 0,5—3,0 ml Farblack, je nach der vorliegenden Menge an Fluorid, läßt 3 min stehen und vergleicht bei Tageslicht. Bei weniger als 0,1 μg F$^-$/ml wartet man vor dem Vergleich 20 min. Bei getrübten Lösungen oder beim Vorliegen größerer Mengen an störenden Ionen, muß das

[1] Analyt. Chemistry **26**, 558—560 (1954). State College, Manhattan, Kans. (USA).

[2] Analyst (London) **78**, 494—496 (1953). Ministry of Supply, Chemical Defence Experimental Establishment, Porton, Wiltsh. (England).

Fluorid durch Destillation abgetrennt werden. Die Störungen durch einige Salze (Farbvertiefung oder Abschwächung) sind untersucht und in einer Tabelle aufgeführt. BARBARA GRÜTTNER.

D. REVINSON und J. H. HARLEY[1] bestimmen *Fluorid-Ion spektrophotometrisch auf Grund der Farbschwächung von Thorium-Chromazurol S-Lösung*[2]. Man arbeitet bei etwa p_H 4,5 mit o-Toluidin als Puffer (andere Puffersubstanzen erwiesen sich als weniger geeignet). Die Farbmessung erfolgt bei 605 mμ, weil die Farbänderung bei dieser Wellenlänge am stärksten von der Fluoridkonzentration beeinflußt wird. Man kann 5—90 μg F auf 10% genau bestimmen. Durch Reduktion des Flüssigkeitsvolumens und Messung in 5,0 cm-Küvetten kann noch 0,1 μg F erfaßt werden. In Anwesenheit störender Ionen (PO_4^{3-}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Be^{++}, U^{VI}) wird das Fluor zunächst durch Destillation abgetrennt. — *Bestimmung in der Luft nach Absorption in Alkalilauge.* Etwa 20 ml der Lösung mit 5—90 μg Fluorid versetzt man mit 2 Tr. 1%iger p-Nitrophenollösung und fügt 0,1 n Perchlorsäure tropfenweise bis zum Verschwinden der Gelbfärbung zu. Dann setzt man 5 ml 5 m Natriumperchloratlösung (702 g $NaClO_4 \cdot 1\,H_2O$/l) und 10 ml Pufferlösung (s. u.) zu und verdünnt mit bidest. Wasser auf etwa 40 ml. Dann versetzt man mit 5,0 ml Farbstofflösung (s. u.), mischt durch, pipettiert sofort 5,0 ml Thoriumlösung zu [0,100 g $Th(NO_3) \cdot 4\,H_2O$ in 1 Liter 0,001 m $HClO_4$] schüttelt schnell durch, füllt bis zur Marke auf und mißt nach 2stündigem Stehen in 10 mm-Küvette bei 605 mμ gegen H_2O. Die Eichkurve stellt man mit Fluoridtestlösungen unter den gleichen Bedingungen auf. *Für die Bestimmung sehr kleiner Fluoridmengen* (0—3 μg F) verwendet man 5 ml Probe, 1,0 ml 5 m $NaClO_4$-Lösung, 3 ml Pufferlösung, 250 μl Farbstofflösung und 200 μl Thoriumlösung. Man füllt auf 10 ml auf und mißt in einer 50 mm-Küvette. — *Bestimmung in Wasser* (neben Störelementen): Man destilliert 25 ml Probe — 20 ml Perchlorsäure bei 140° C unter Zusatz von 5 ml-Portionen Wasser, bis 150 ml überdestilliert sind. Das Destillat wird mit einem kleinen Überschuß von n Natronlauge versetzt, im Platintiegel auf etwa 20 ml eingedampft und wie oben beschrieben weiterverarbeitet. Die Eichkurve muß unter den gleichen Bedingungen aufgestellt werden, da eine konstante, aber geringe Menge Fluorid nicht überdestilliert. — *Bestimmung in Urin.* 25 ml Urin werden mit 0,25 g fluoridfreiem CaO versetzt, zur Trockne gedampft und 4 Std in der Muffel bei 500° C geglüht. Nach dem Abkühlen fügt man 10 ml bidest. Wasser, 20 ml Perchlorsäure, 2 ml 50%ige Silberperchloratlösung zu und destilliert wie beschrieben. — *Reagenzien. Pufferlösung.* Man mischt 100 ml o-Toluidin + 50 ml F-freie 60%ige Perchlorsäure mit 2 Liter bidest. H_2O, dekantiert nach mehrstündigem Stehen, fügt zu der noch trüben Lösung 400 ml H_2O und 10 ml Perchlorsäure zu und stellt damit auf p_H 4,0 ein. Die Lösung ist vor Sonnenlicht geschützt aufzubewahren. *Farbstofflösung.* Man löst 0,40 g Chromazurol S mit 50 mg Thymol und 5,0 g Gummi arabicum in einem Liter H_2O, läßt 2—3 Wochen stehen, filtriert und bewahrt in brauner Flasche auf. H. POHL.

M. L. NICHOLS und A. C. CONDO jr.[3] haben vergleichende Untersuchungen über die *Bleichwirkung von Fluorid-Ionen auf eine größere Anzahl farbiger Eisen(III)-komplexe* und ihre Eignung zur colorimetrischen Fluoridbestimmung in Trinkwasser

[1] Analyt. Chemistry **25**, 794—797 (1953). U.S. Atomic Energy Commission, New York.

[2] Chromazurol S ist nach H. H. WILLARD und Ch. A. HORTON [Analyt. Chemistry **22**, 1190, 1194 (1950); vgl. diese Z. **133**, 287 (1951)] ein geeigneter Indicator für die Fluoridtitration.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 703—707 (1954). Cornell Univ., Ithaca, N. Y. (USA).

angestellt. Insbesondere prüften sie das Verhalten von Lösungen der *Eisen(III)-komplexe mit 2,4-Dioxybenzaldoxim, 5-Phenylsalicylsäure und mit 2,4-Dioxyacetophenon*, die mit Fluorid in schwach saurer Lösung empfindlich reagieren. Die Extinktionsveränderungen, die mit einem Filterphotometer mit einer spektralen Bandbreite von etwa 30 mμ gemessen wurden, gehorchen nicht dem LAMBERT-BEERschen Gesetz. Die Eichkurven können indessen im Konzentrationsdurchlässigkeitsdiagramm für den Bereich von $0-6 \cdot 10^{-4}$% F durch eine Gerade angenähert werden. Die Meßwerte, die u. a. auch von der Konzentration des Eisens und des Acetatpuffers abhängen, werden durch andere Komplexbildner stark erniedrigt, z. B. durch Tartrat, Phosphat, Oxalat, Citrat, besonders auch durch Aluminium, das mit den Reagenzien farblose Komplexe bildet. Alkalien, Erdalkalien, Kupfer, Kobalt und Bromide stören nicht. Unter den drei genannten Verbindungen unterliegt der Eisen(III)-komplex mit *2,4-Dioxyacetophenon* am wenigsten dem störenden Einfluß von Fremd-Ionen. Er wird deshalb zur colorimetrischen Fluorbestimmung im Bereich 0—6 μg F ml (λ 465 mμ) benutzt und läßt unter Standardbedingungen reproduzierbare Analysenergebnisse zu. H. SPECKER.

Fluoride und andere Halogenide lassen sich nach *Umsetzung mit Wasserdampf bei 1000° C* wegen der eintretenden Pyrohydrolyse durch Wägung des zurückbleibenden Oxydes und Titration der gebildeten Halogenwasserstoffsäure bestimmen, berichten J. C. WARF, W. D. CLINE und R. D. TEVEBAUGH[1]. Bei AlF_3, BiF_3, MgF_2, ThF_4, UF_4, UF_3, UO_2F_2, VF_3, ZnF_2, ZrF_4, $ZrOF_2$ und den Fluoriden der seltenen Erden ist die Hydrolysereaktion teilweise schon nach 3—5 min, spätestens aber nach 20 min quantitativ abgelaufen. Die Alkali-, Erdalkalifluoride und Berylliumfluorid werden durch Zusatz von U_3O_8 ebenso schnell pyrohydrolysiert, während sonst keine vollständige Hydrolyse eintritt. Der Zusatz von U_3O_8 bewirkt durch Bildung der Diuranate die schnellere Freisetzung der Halogenwasserstoffsäure. Die gleichen Verhältnisse trifft man *bei Chloriden und Bromiden* an. Die Genauigkeit der Metalloxydwägung und der Halogenwasserstoffsäuretitration beträgt jeweils 0,05%. Bei Verwendung von U_3O_8 als Beschleuniger sinkt die Genauigkeit auf 0,5%, außerdem arbeitet man mit Luft-Wasserdampfgemisch. K. BRODERSEN.

Zur Bestimmung von Fluor in anorganischen Phosphaten, die als Zusätze zu Lebensmitteln steigende Bedeutung gewinnen, trennen K. W. GERRITSMA und J. C. FREDERIKS[2] Fluor in Form von Siliciumfluorwasserstoffsäure ab und bestimmen diese mit Hilfe eines *Zirkonalizarinlacks*. Da in Phosphaten auch mit der Anwesenheit von Chloriden gerechnet werden muß, die bei der Destillation HCl liefern würden, das ebenfalls auf den Lack einwirkt, ist eine sorgfältige Neutralisation des Destillats notwendig. *Arbeitsvorschrift.* 3 g Substanz werden mit 10 ml Wasser in einen CLAISEN-Kolben von 50 ml Inhalt gebracht. Der doppelt durchbohrte Stopfen nimmt ein Thermometer und einen Scheidetrichter (etwa 50 ml fassend) auf. Man gibt 3—5 Glasperlen und etwas Carborundumgrieß in den Kolben, dann unter Kühlung im Eisbad 5 ml konz. Schwefelsäure, worauf der Kolben schnell verschlossen wird. Man erhitzt in einem Paraffinbad, bis der Kolbeninhalt eine Temperatur von 135° C erreicht hat, wobei die Temperatur des Heizbades nicht höher als 190° C sein soll. Nun wird durch Zutropfenlassen von Wasser aus dem Scheidetrichter die Innentemperatur konstant bei 135 ± 5° C gehalten. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis 60 ml Destillat übergegangen sind. Bei Anwesenheit von NaCl im Ausgangspräparat wird das Destillat mit Natronlauge

[1] Analyt. Chemistry **26**, 342—346 (1954). State College, Ames, Iowa (USA).

[2] Chem. Weekbl. **50**, 356—358 (1954) [Holländisch]. Centr. Inst. Voedingsonderzoek T.N.O., Utrecht (Holland).

gegen Phenolphthalein neutralisiert. Von der auf 100 ml aufgefüllten Lösung werden 10, 20 und 50 ml in je einen 100 ml-Meßkolben pipettiert, dann gibt man 10 ml des Zirkonreagenses zu und füllt bis zur Marke auf. In gleicher Weise behandelt man Lösungen mit 0, 50, 100, 150 und 200 μg Fluor (als NaF). Genau 1 Std nach Auffüllen wird die Absorption in 1 cm-Küvetten bei 530 mμ gemessen. Mit Hilfe der Extinktionen der Lösungen bekannten Gehaltes wird die Menge an Fluor in der Substanz berechnet. Auf diese Weise können 40—2000 μg Fluor in 3 g Material bestimmt werden. — Zirkonalizarinreagens: 1) 0,644 g $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ zu 500 ml, 2) 4,104 g Natriumalizarinsulfonat zu 3000 ml, 3) eine Mischung gleicher Teile 4 n Salzsäure und 4 n Schwefelsäure. — Unmittelbar vor dem Gebrauch bringt man 60 ml des Säuregemisches in einen 250 ml-Meßkolben, fügt 25 ml der Zirkonoxychloridlösung, dann unter gutem Umschütteln 150 ml der Natriumalizarinsulfonatlösung zu und füllt zu 250 ml auf. Das Reagens ist nicht länger als 24 Std haltbar. L. Acker.

R. J. Rowley, J. G. Grier und L. Parsons[1] stellten eingehende Untersuchungen über die *Fluorbestimmung in Pflanzenmaterial* an. Nach dem allgemein üblichen Verfahren wird das zu untersuchende Material unter Zusatz von Calciumoxyd verascht, der Rückstand wird der doppelten Destillation nach Willard-Winter unterworfen, das überdestillierte Fluor wird *mit Thoriumnitratlösung titriert*. Wie schon L. F. Remmert, T. D. Parks, A. M. Lawrence und E. H. McBurney[2] festgestellt haben und wie Verf. bestätigen, gibt das Verfahren in kieselsäurereichem Material bedeutend zu niedrige Resultate. Wahrscheinlich entsteht beim Veraschen ein beständiger Komplex, aus welchem das Fluor unter den Bedingungen der Destillation nicht entweicht. Schmelzt man aber die mit Kalk erzeugte Asche mit der 5fachen Menge Natriumhydroxyd und fängt man bei der Destillation (aus Perchlorsäurelösung bei 135° C) 500 ml Destillat auf, so ergeben sich in allen Fällen genaue Resultate. Die Durchführung der Methode erfordert besonders bei sehr kleinen Fluorgehalten die Berücksichtigung vieler Einzelheiten, die in der Originalarbeit in einer sehr ausführlichen Arbeitsvorschrift zusammengefaßt sind.

H. Kurtenacker.

Zur Abtrennung des Fluors von störenden Stoffen vor den üblichen maßanalytischen oder fluorimetrischen Bestimmungen empfehlen L. Singer und W. D. Armstrong[3] eine „Diffusionsmethode". Man säuert die Probelösung in einer Polyäthylenflasche mit Perchlorsäure an und sammelt den gebildeten Fluorwasserstoff auf mit Natronlauge imprägnierten Polyäthylenstreifen, die in die geschlossene Flasche gebracht werden. In Proben von Natriumfluorid oder Knochenasche wurde eine Genauigkeit von 1% und besser erzielt. Bei der Bestimmung von 20 μg Fluor stören mehr als 10 mg Soda, 5 mg Glucose und 2 mg Kochsalz. — *Ausführung.* Zunächst behandelt man einen 12 × 64 mm-Polyäthylenstreifen, der 10 mm von einem Ende beginnend eine 30 mm lange und 6 mm breite, aufgerauhte Zone besitzt, im Bereich dieser Zone mit 2—3 Tropfen Alkohol und 0,1 ml 2%iger Natronlauge. Man trocknet die Streifen über Phosphorpentoxyd. Zur Fluorbestimmung bringt man nicht über 1 ml der Probelösung vorsichtig in eine verschließbare Polyäthylenflasche (bei festen Proben überschichtet man mit wenig Wasser) und friert anschließend die Flüssigkeit ein, um zu vermeiden, daß die Seitenwände der Flasche benetzt werden. Mit einem Trichter gibt man vorsichtig 2 ml 70%ige Perchlorsäurelösung, die etwa 0° C haben soll, zu, verschließt die Flasche nach Einsetzen der

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1061—1065 (1953). Aluminium Res. Lab. Aluminium Co. of America, New Kensington, Pa.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 450 (1953); vgl. diese Z. **144**, 307 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 904—906 (1954). Univ. Minneapolis, Minn. (USA.)

präparierten Polyäthylenstreifen, schwenkt vorsichtig um und hält 20 Std lang bei 50° C. Nach dem vorsichtigen Herausnehmen der Streifen schneidet man deren unteres Ende, das in die Säure getaucht war, ab, löst die gesammelte Fluormenge aus der präparierten Zone des Streifens in einem bekannten Volumen Wasser und bringt die Lösung zur Bestimmung.

Die Silicium- und Fluorbestimmung in Fluorsilicaten läßt sich nach H. R. Shell und R. L. Craig[1] wie folgt ausführen: Fluor wird durch Destillation als Kieselfluorwasserstoffsäure und Titration mit Thoriumnitratlösung bei p_H 3 ± 0,10 bestimmt. Durch Eindampfen des Destillates mit Soda und anschließendes Schmelzen erreicht man, daß auch in Gegenwart von Borat die Fluorbestimmung nicht zu niedrige Werte ergibt. Mineralien schmelzt man mit Soda und benutzt die Schmelze unmittelbar für die Destillation. Zur Siliciumbestimmung schließt man mit einem ZnO-Na_2CO_3-Gemisch auf und fällt den größten Teil des Siliciums aus der Lösung der Schmelze mit ammoniakalischem Zinkoxyd. Ein kleiner in das Filtrat gegangene Teil des Siliciums wird colorimetrisch bestimmt. — *Fluorbestimmung.* Die Probe wird in einem 250 ml-Claisen-Kolben mit 25 ml 72%iger Perchlorsäure an Stelle der üblichen Schwefelsäure versetzt und jeweils bei 140° C destilliert, bis 500 ml Destillat gesammelt sind. Die anschließende Titration mit Thoriumnitratlösung mit Natriumalizarinsulfonatlösung als Indicator geschieht auf übliche Weise, allerdings ist die genaue Einhaltung eines p_H-Wertes von 3 zu beachten. Man stellt den p_H-Wert mit Natronlauge und Perchlorsäure unter Verwendung einer Glaselektrode ein. Die Destillation stören Aluminium-, Borat-, Metasilicat- und Zirkon(IV)-Ionen. *Bei Gegenwart von Borat* destilliert man wie oben, dampft jedoch das Destillat mit Soda zur Trockne ein, schmelzt mit Soda in einem Platintiegel, löst nach dem Abkühlen und verdünnt auf 500 ml. Jetzt kann mit Thoriumnitratlösung wie oben titriert werden. — *Zur direkten Fluorbestimmung in Mineralien* schmelzt man die Probe mit 5 g Natriumcarbonat, bringt die Schmelze in den Destillierkolben, destilliert und titriert wie oben angegeben. Die Einwaage soll höchstens 100—200 mg betragen, sonst fallen die Resultate leicht zu niedrig aus. Wenn man den Rückstand im Destillationskolben abfiltriert, nochmals mit Soda schmelzt und destilliert, erhält man den Rest an Fluor. — *Silicium- und Fluorbestimmung nebeneinander.* 0,5 g Probe werden mit 1 g Zinkoxyd und 5 g Soda 20 min lang zur Schmelze erhitzt, weitere 20 min bei 1050—1100° C gehalten, abgekühlt und die erstarrte Schmelze über Nacht in 200 ml Wasser gelöst. Unter Rühren fügt man nun langsam 25 ml einer ammoniakalischen Zinklösung zu. Diese bereitet man durch Lösen von 1 g Zinkoxyd, 1,3 g Ammoniumcarbonat und 2 ml konz. Ammoniak in 10 ml Wasser und verdünnen auf 25 ml. Man hält 10 min lang im Sieden, filtriert nach 5 min in einen 500 ml-Meßkolben und wäscht die Fällung noch 5mal mit heißem Wasser auf dem Filter. In 25 ml dieser Lösung bestimmt man die geringe nicht ausgefällte Siliciummenge colorimetrisch als Molybdänblau nach E. N. Bunting[2]. In einem weiteren Teil der Lösung kann das Fluor durch Destillation bestimmt werden. Die Hauptmenge des ausgefällten Siliciums wird gravimetrisch auf übliche Weise durch Differenzwägung nach dem Glühen als SiO_2 und nach Abrauchen mit Flußsäure bestimmt. K. Brodersen.

Eisen. *Als neues Eisenreagens* haben R. E. Oesper und R. E. Fulmer[3] ein Homologes von Kupferron bzw. von Neo-Kupferron, nämlich das *Ammoniumsalz des 2-Fluorenylnitrosohydroxylamin* an Stelle des betreffenden Phenyl- bzw. Naphthylderivats gefunden. Die Verbindung, deren Darstellung angegeben ist, bildet mit

[1] Analyt. Chemistry **26**, 996—1001 (1954). Bureau of Mines, Norris, Tenn. (USA).
[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 612 (1944).
[3] Analyt. Chemistry **25**, 908—909 (1953). Univ. Cincinnati, Ohio (USA).

Eisen einen rotbraunen Niederschlag, hat ähnliche Eigenschaften wie die erwähnten bisherigen Reagenzien, ist aber bedeutend empfindlicher als diese. So ist Eisen in der Verdünnung von 5 Teilen auf 1 Million noch nachweisbar. In Lösungen, die 6—10% Salzsäure enthalten, stört die Anwesenheit von relativ großen Mengen von Ca, Mn, Ni, Co, Zn, Cr, Hg^{I}, Al, Cd und As^{III} nicht, dagegen von Cu, wenn es in höherer Konzentration als Eisen vorhanden ist, wobei auch ein Auswaschen des Niederschlags mit 6 n Ammoniak zwecklos ist. Man benützt im allgemeinen für den Nachweis eine gesättigte Methanollösung des Reagenses und arbeitet bei der quantitativen Eisenbestimmung nach dem für Neo-Kupferron gebräuchlichen Verfahren. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $[C_{13}H_4N(NO)O]_3Fe$. H. Zellner.

Nach H. Malissa und E. Weigert[1] kann *Eisen* mikroanalytisch bis herab zu 200 μg Fe/ml bestimmt werden, indem man *mit Natrium-penicillin-G* als $Fe(C_{16}H_{18}O_5N_2S)_2$ fällt und den gelben Niederschlag nach dem Trocknen wägt. Der Niederschlag enthält 7,462% Fe. Die Fe-Bestimmung kann selbst neben der 50fachen Menge Ni oder Co auf ± 0,5% genau ausgeführt werden. Die Empfindlichkeit des qualitativen Eisennachweises[2] mit Penicillin-G beträgt pD 4,6 auf der Tüpfelplatte, 4,9 im Spitzröhrchen. — *Bestimmung.* Man versetzt 1 ml Eisen(III)-lösung tropfenweise mit 1 ml 52%iger, frisch bereiteter Penicillinlösung in Essigsäure-Acetatpuffer, saugt die überstehende Flüssigkeit nach 3 min mit Hilfe einer Filterglocke ab, wäscht den Niederschlag mit 6—8 ml Wasser, trocknet 30 min bei 65° C im Vakuum (20 mm Hg) und wägt. H. Kurtenacker.

Nach M. Perkins und G. F. Reynolds[3] lassen sich *Eisen und Chrom nebeneinander polarographisch bestimmen*, wenn in alkalischer Mannitlösung und mit einer auf 6—7 sec verlängerten Tropfzeit ($m^{2/3}t^{1/6}$ — etwa 2) gearbeitet wird. Zur Analyse wird die Probe mit 5 ml 1 m Mannitlösung und 8 ml 10 m Kalilauge vermischt, auf 25 ml aufgefüllt, es wird 5 min mit Stickstoff durchlüftet und dann zwischen —0,2 und —1,0 V gegen die Bodenanode polarographiert. Die bei —0,6 V liegende Stufe zeigt Cr^{VI} an ($E_{1/2}$ — —0,85 V gegen gesätt. Kalomelelektrode). Eine zweite Probe wird mit 5 ml Wasser, 1 ml 1 n Salpetersäure und 0,5 g Kaliumbromat vermischt bis auf 1 ml Lösung im Vakuum eingedampft, die Operation wird nach Zugabe von 5 ml Wasser wiederholt, so daß sämtliche Bromdämpfe vertrieben sind und das Eisen als Eisen(III)-Ion, Chrom als Chromat vorliegt. Es wird mit 5 ml Wasser verdünnt, wie zuvor mit Mannitlösung und Kalilauge vermischt, auf 25 ml aufgefüllt und dann ebenfalls nach Durchlüften mit Stickstoff polarographiert (zwischen —0,8 und —1,4 V). Sowohl die Chromatstufe bei —0,65 als auch die Eisenstufe bei —1,05 V werden gemessen. Sofern der Eisengehalt nicht wesentlich über dem an Chrom liegt, tritt eine gewisse gegenseitige Störung der Stufen ein, da sie ziemlich benachbart liegen. In diesem Fall wird die Auswertung der Summe beider Stufen und in einem zweiten Polarogramm bei erhöhter Empfindlichkeit die Bestimmung der dann besser getrennten Eisenstufe empfohlen. Aus dem gleichen Grund hängt die Genauigkeit des Verfahrens weitgehend davon ab, daß die Auswertung auf Eichaufnahmen gestützt wird von Lösungen, die von vornherein der Analysenlösung möglichst entsprechende Mengen Fe und Cr enthalten. — Nitrat stört die Analyse nicht. Auf eine Auswertung der an sich konzentrationsempfindlicheren zweiten Eisenstufe bei —1,66 V muß dann allerdings verzichtet werden, da

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 413—416. Techn. Hochschule Graz.

[2] Vgl. Malissa, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **38**, 120 (1951); vgl. diese Z. **136**, 296 (1952).

[3] Analyst (London) **78**, 480—487 (1953). Ministry of Supply, Roy. Arsenal, Woolwich (England).

bei Anwesenheit von Nitrat bei —1,54 V eine katalytische Wasserstoffstufe auftritt[1]. Die Cr- und Fe-Stufen lassen sich besser trennen, wenn mit dem Kathodenstrahlpolarographen nach G. F. Reynolds und H. M. Davis[2] gearbeitet wird. Die Stufen liegen dann bei —0,55 bzw. —0,75 V. K. Cruse.

Die maßanalytische Eisenbestimmung nach Reduktion mit Zinn(II)-chlorid ist nach P. Wehber[3] möglich, indem man den Zinnüberschuß mit Kaliumdichromatlösung gegen Kakothelin und anschließend das Eisen gegen Diphenylaminsulfonsäure titriert. Das Redoxpotential des Indicators Kakothelin (Nitroprodukt des Brucins) beträgt + 0,4 V bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode[4], daher schlägt seine in reduzierter Form rotviolette Farbe gerade dann in die gelbe Farbe der oxydierten Form um, wenn das überschüssige Zinn oxydiert ist. Die anschließende Eisenbestimmung mit den üblichen Indicatoren (auch Ferroin) wird durch Kakothelin nicht gestört. Von Fremd-Ionen wirken störend: Cu^{++}, V^{5+}, Mo^{6+}, U^{6+}, F^-, PO_4^{3-}, NO_3^- und CH_3COO^-. — *Ausführung.* Man gibt 6 g Ammoniumchlorid zu 100 ml der n salzsauren Eisen(III)-chloridlösung, erhitzt bis fast zum Sieden, gibt 3 ml einer kalt gesättigten, filtrierten Kakothelinlösung in Wasser zu, läßt nun 0,5 n Zinn(II)-chloridlösung in 3 n Salzsäure bis zur schwachen Violettfärbung bei 70—100° C zutropfen, kühlt ab und fügt, wenn Gelbfärbung eingetreten ist, noch etwas Zinnlösung zu. Mit 0,05 n Kaliumdichromatlösung titriert man langsam auf Gelbfärbung, fügt nach der Vorschrift von Willard und Young[4] hergestellte, oxydierte Diphenylaminsulfonsäurelösung (Mohrsches Salz und Ammonfluorid in 10 ml 1 n HCl lösen und 5 Tropfen Diphenylaminsulfonsäure zusetzen) und schließlich soviel Ammoniumfluorid zu, bis wieder Violettfärbung auftritt. Mit der Kaliumdichromatlösung wird nun auf Dunkelgrün- oder Violettblaufärbung titriert.

Den Einfluß von Kupfer(I)-jodid auf die jodometrische Eisenbestimmung bei Anwesenheit von Sulfat haben E. W. Hammock und E. H. Swift[5] ähnlich wie vor kurzem F. L. Hahn[6] untersucht. Die Autoren führen die Titration in Schwefelsäure-Hydrogensulfatpufferlösungen bei p_H 2 aus im Gegensatz zu Hahn, der in neutraler Lösung arbeitet. Sie kommen zu dem Schluß, daß es genügt, die Lösung an Cu_2J_2 zu sättigen, um gute Endpunktserkennung bei Sulfatgegenwart in der jodometrischen Eisenbestimmung zu erreichen. (Auf 100 ml Lösung werden in Anwesenheit von 5 g KJ etwa 200 mg Cu_2J_2 zugesetzt.) Auf die jodometrische Kupferbestimmung in den Pufferlösungen hat die Anwesenheit von Eisen(II) keinen Einfluß.

K. Brodersen.

Die komplexometrische Eisentitration kann nach H. Flaschka[7] ausgezeichnet mit dem Redoxindicator *Variaminblau*[8] als Endpunktsanzeiger durchgeführt werden. — Man bringt die schwach saure Probelösung (50—100 ml) durch Zugabe von Natriumacetatlösung auf p_H 2—3, erwärmt auf 40—50° C, fügt 1 Tropfen 1%ige wäßrige Lösung von Variaminblau B-HCl zu und titriert sofort (!) mit 0,01 m Komplexonlösung bis zum Farbumschlag nach rein gelb. Vor dem Endpunkt wird die ursprünglich violette Lösung rasch neutral grau und braucht dann noch

[1] Meites, L.: J. Amer. chem. Soc. **73**, 4115 (1951).

[2] Analyst (London) **78**, 314 (1953); vgl. diese Z. **141**, 433 (1954).

[3] Angew. Chem. **66**, 271—273 (1954). Metallhütte Mark A.-G., Hamburg-Wilhelmsburg.

[4] Willard, H. H., und P. Young: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **4**, 187 (1932).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 1113—1114 (1953). Inst. Technol., Pasadena, Calif.

[6] Anal. chim. Acta **3**, 65 (1949); vgl. diese Z. **130**, 430 (1949/50).

[7] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 361—365. Univ. Graz.

[8] Vgl. Erdey, L., u. A. Bodor: Diese Z. **137**, 410 (1953).

1—2 Tropfen Maßlösung zur Gelbfärbung. 1,00 ml 0,01 m Komplexonlösung entspricht 0,5585 mg Fe. — Bei der Bestimmung von 0,9—9 mg Fe betragen die Abweichungen vom Sollwert nicht mehr als 1 Tropfen 0,01 m Maßlösung ($\pm$ 0,02 mg Fe).
H. KURTENACKER.

Die colorimetrische Eisenbestimmung mit Rhodanid haben J. E. HOULIHAN und P. E. L. FARINA[1] verbessert. Bei Anwendung geringer Rhodanidkonzentration und Zusatz von Wasserstoffperoxyd läßt sich die Rotfärbung für 5 Std stabilisieren. Eisenlösungen mit 2 μg Fe/ml versetzt man mit 3 Tropfen konz. H_2O_2-Lösung, 1 ml konz. Salzsäure und 2 ml 10%iger Ammoniumrhodanidlösung auf 100 ml Probelösung. Die *Bestimmung von Fe^{2+} und Fe^{3+} nebeneinander* ist möglich, indem man in einem aliquoten Teil der Probe den H_2O_2-Zusatz unterläßt und sofort colorimetriert (wodurch man die Fe^{3+}- Menge erhält) und anschließend einen weiteren Teil mit H_2O_2 versetzt und so die Gesamteisenmenge bestimmt. K. BRODERSEN.

F. P. DWYER und N. A. GIBSON[2] empfehlen *zur Mikrobestimmung von Eisen neben Co, Ni oder Cr* die Photometrierung der mit *Triphenylmethylarsoniumthiocyanat* entstehenden Verbindung $(Ph_3MeAs)_3\,Fe(SCN)_6$. Das Verfahren ist in dem Konzentrationsbereich 1—10 μg Fe/ml anwendbar. Sulfat, Nitrat, Chlorid in bis zu normaler Konzentration stören nicht, 0,1 n Salpetersäure oxydiert. Thiocyanat, 0,1 n Salzsäure gibt zu niedrige Werte, Schwefelsäure kann bis zu 1 normal zugegen sein. Fluorid-, Pyrophosphat- und Oxalat-Ionen stören durch Komplexbildung mit Eisen. Jodid, Nitrit, Sulfit und Thiosulfat wirken reduzierend, Dichromat oxydiert das Thiocyanat-Ion. — Von Kationen stören Chrom und Nickel auch in 1000fachem Überschuß nicht. Silber- und Quecksilber(I)-Ionen geben mit Thiocyanat unlösliche Fällungen und werden abfiltriert. Der blaue Kobaltkomplex hat ein weiter wegliegendes Absorptionsmaximum, so daß 20facher Co-Überschuß nur um 1% zu hohe Werte für Eisen bedingt. Antimon(III)-, Cadmium-, Quecksilber(II)- und Zink-Ionen bilden ungefärbte Komplexe, so daß mehr Reagenslösung verwendet werden muß. Kupfer stört und muß abwesend sein. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 5 ml o-Dichlorbenzol (Kp 180—183° C) in einem kleinen Scheidetrichter mit 10 ml der Probelösung, die zwischen 1 und 10 μg Eisen/ml enthält, und deren p_H-Wert zwischen 1 und 2 liegt. Man fügt 1 ml 2%ige Triphenylmethylarsoniumchloridlösung und 1 ml 25%ige Ammoniumthiocyanatlösung hinzu. Die gebildete Verbindung, die in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, schüttelt man in das o-Dichlorbenzol aus, filtriert, trennt und extrahiert die wäßrige Schicht nochmals mit 1 ml Dichlorbenzol. Diese Extraktion wiederholt man noch 2mal mit der mit 1 ml 2%iger Triphenylmethylarsoniumchloridlösung versetzten Probe. Man ergänzt die vereinigten Extrakte auf 25 ml und photometriert mit dem Spekker-Blaufilter Nr. 602. Der Bestimmungsfehler beträgt höchstens 0,5%.
H. KURTENACKER.

Verfahren zur photometrischen Titration und spektrophotometrischen Bestimmung von Eisen(III) und Oxalat beschreiben M. BOBTELSKY, D. CHASSON und S. F. KLEIN[3]. Die Titrationen werden in einem selbstgebauten Gerät durchgeführt, in dem das Licht senkrecht durch die Lösung, durch das Farbfilter und durch eine Lichtschwächungseinrichtung auf die Photozelle fällt, die mit einem empfindlichen Mikroamperemeter verbunden ist. Das Reaktionsvolumen beträgt 20 ml, der Durchmesser der Titrationsküvette ist 4,8 cm und die Schichtdicke etwa

[1] Analyst (London) **78**, 559 (1953). South. Outfall Works Crossness, Abbey Wood, London, S. E. 2.

[2] Analyst (London) **76**, 548—550 (1951). Univ. Sydney (Australien).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 460—470 (1953); Univ. Jerusalem (Israel).

1,1 cm. Das für die Titrationen best geeignete Farbfilter ist das Corning Schmalbandfilter von 430 mμ. Bei der Titration der Eisen(III)-lösung mit Oxalatlösung steigt die Extinktion zunächst steil an und erreicht beim Molverhältnis 1 Fe^{III}: 1 Oxalat ein scharfes Maximum (stark gelber Komplex). Bei weiterem Oxalatzusatz sinkt die Extinktion rasch ab und wird plötzlich konstant, wenn das Molverhältnis 1 Fe^{III} : 3 Oxalat (hellgrüner Komplex) erreicht ist. Die Titrationen können zum ersten oder zweiten Äquivalenzpunkt durchgeführt werden. Säurezusatz (bis 0,05 m Salzsäure) beeinflußt das Extinktionsmaximum nicht, größere Salzsäurekonzentrationen verschieben das Maximum etwas zu höherem Oxalatverbrauch. Der 2. Äquivalenzpunkt wird in stärkerer Salzsäure unkenntlich. Die Eisen- bzw. Oxalatlösungen sollen 0,02 m oder konzentrierter sein. 0,01 m Lösungen lassen sich nicht mehr genau titrieren. — Für diese verdünnten Lösungen eignet sich die photometrische Bestimmung nach Zusatz von Ammoniumrhodanid. Bei Messung mit Grünfilter (500—540 mμ) nimmt die Extinktion einer Eisenrhodanidlösung mit zunehmendem Zusatz von Oxalatlösung linear ab, bis das Molverhältnis 1 Fe^{III}: 1 Oxalat nahezu erreicht ist. *Photometrische Oxalatbestimmung:* Man versetzt 13 ml der neutralisierten Oxalatlösung (die etwa 2—3 mg Oxalsäure in 100 ml enthällt) mit 5 ml 0,002 m $FeCl_3$-Lösung (0,01 m salzsauer) und 2 ml 0,06 m NH_4SCN-Lösung, mißt die Extinktion mit Grünfilter und entnimmt den Oxalatgehalt einer Eichkurve. Die Resultate sind auf 1% genau.

Eine spektrophotometrische Studie über drei verschiedene 1,10-Phenanthrolinderivate als Eisen(II)-Komplexe haben D. H. Wilkins, W. H. McCurdy jr., und G. F. Smith[1] angestellt. Für die Untersuchung wurden nach Angaben von H. R. Snyder und H. E. Freier[2] das *4,7-Bis-(4-diäthylamino-1-methylbutylamino)-1,10-phenanthrolin* (I), das *4-(3-Diäthylaminopropylamino)-1,10-phenanthrolin* (II), und das *4,7-Bis-(3-diäthylaminopropylamino)-1,10-phenanthrolin* (III) hergestellt und verwendet. Die grün bis rotgefärbten Eisen(II)-Komplexe der genannten Reagenzien lassen sich aus den wäßrigen Lösungen nach Zusatz eines Ammoniaküberschusses mit Isoamyl- oder n-Hexylalkohol quantitativ extrahieren. Die molaren Extinktionskoeffizienten der hexylalkoholischen Lösungen von I, II und III betragen etwa 19200, 12600 bzw. 18800, während die Absorptionsmaxima bei 519, 543 und 510 mμ liegen. Das Reagens I gibt mit Fe^{II} die empfindlichste Reaktion, dann folgt III. Über die analytische Anwendung dieser Reagenzien wird neben der spektrophotometrischen Fe- und Cu-Bestimmung durch Messung der extrahierten, gefärbten Komplexe die Benutzung als Redoxindicator bei p_H-Werten zwischen 1 und 7 (Farbumschlag von grün nach rot) empfohlen. Man kann daneben die Reagenzien zur Maskierung von Eisen und Kupfer bei analytischen Arbeiten verwenden[3]. Quantitative Trennungen der Anionen ClO_4^- von ClO_3^-, JO_4^- von JO_3^-, $S_2O_8^{--}$ von SO_4^{--}, und andere lassen sich bei Benutzung der Eisen(II)-phenanthrolinkomplexe als Fällungsmittel durchführen[4].

Die gleichzeitige spektrophotometrische Eisen- und Kupferbestimmung mit 1,10-Phenanthrolin durch Extraktion mit n-Octanol beschreiben D. H. Wilkins und G. F. Smith[5]. *Ausführung.* Die eisen- und kupferhaltige Lösung mit max. 130 μg Fe bzw. Cu wird in einem Scheidetrichter mit 5 ml Wasser verdünnt, mit 1 ml einer

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 46—56 (1953). Univ. Urbana, Illinois (USA).

[2] J. Amer. chem. Soc. **68**, 1320 (1946).

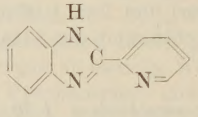
[3] Smith, G. F., and F. W. Cagle: Analyt. Chemistry **20**, 574 (1948).

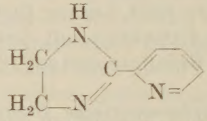
[4] Smith, G. F., and F. P. Richter: Phenanthrolines and Substituted Phenanthrolines, G. Frederic Smith Company, Columbus, Ohio (1944).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 538—545 (1953). Univ. Urbana, Illinois (USA).

alkoholischen 2×10^{-5} m 1,10-Phenanthrolinlösung, 2 ml 5%iger Hydroxylaminlösung und 5 ml Phosphatpufferlösung (p_H 8,3) versetzt. Nun fügt man 4 ml n-Octanol zu und schüttelt 2 min. Zur Phasenabtrennung läßt man 5 min stehen, in der oberen alkoholischen Phase befindet sich der gelbe Kupferkomplex, in der unteren wäßrigen der rote Eisenkomplex. Die wäßrige Phase wird in einem 25 ml-Meßkolben mit Äthylalkohol bis zur Marke aufgefüllt, während die Octonalphase in einem 10 ml-Meßkolben mit Äthylalkohol aufgefüllt wird. Die Eisenbestimmung erfolgt bei 510 mμ, die Kupferbestimmung bei 435 mμ in 10 mm-Küvetten gegen einen Chemikalienblindansatz. Unter den gleichen Bedingungen werden mit Eisen- bzw. Kupfertestlösungen die Eichkurven aufgestellt. Der relative Analysenfehler liegt durchschnittlich unter 2%. Durch die neue Extraktionsmethode wird die Empfindlichkeit für beide Elemente erhöht, so daß der Fehler praktisch weniger als $\pm$ 1 μg beträgt und die Arbeitstechnik vereinfacht ist. H. Pohl.

Für die spektrophotometrische Bestimmung von zweiwertigem Eisen eignen sich nach Untersuchungen von J. L. Walter und H. Freiser[1] *2-(2-Pyridyl)-benzimidazol* (I) und *2-(2-Pyridyl)-imidazolin* (II) als Reagenzien.


I.


II.

2-(2-Pyridyl)-benzoxazol, das sich von I durch ein O-Atom an Stelle der NH-Gruppe unterscheidet, reagiert nicht mit Eisensalzen. I und II bilden mit Fe^{II}-Salzen ganz ähnlich wie 2,2′-Dipyridyl oder o-Phenanthrolin tiefrot gefärbte Komplexe von der Zusammensetzung $[Fe(I \text{ bzw. } II)_3]^{2+}$. Der I-Komplex besitzt ein Absorptionsmaximum bei 490 mμ im p_H-Bereich 4,0—6,0 und bei 545 mμ im Bereich von etwa p_H 10. Für den II-Komplex liegt das Absorptionsmaximum im Bereich p_H 9,0—11 bei 560 mμ. Die Färbung im sauren Gebiet ist in Lösungen, die Hydroxylamin als Reduktionsmittel enthalten, mehrere Wochen beständig, im alkalischen Gebiet ist die Beständigkeit geringer (24 Std bis 1 Woche). Um die maximale Färbung zu erreichen, muß ein großer Reagensüberschuß angewendet werden. Das Beersche Gesetz ist für den I-Komplex im Bereich 0,5—40 μg/ml Fe, für den II-Komplex im Bereich 0,05—15 μg/ml Fe streng erfüllt. (Die molaren Extinktionskoeffizienten betragen für den I-Komplex etwa 2600 bei 490 mμ [p_H 5,5] und 3800 bei 545 mμ [p_H 11], für den II-Komplex 7800 bei 560 mμ [p_H 9]). Die Eisenbestimmung mit I oder II ist frei von Störungen durch die meisten Kationen und Anionen. Starke Störungen bewirken nur Ag, Hg^{II} und bei der I-Reaktion Tartrat. Bei der II-Reaktion, die im alkalischen Gebiet durchgeführt wird, können Tartrat oder Citrat zugesetzt werden, um die Fällung von Metallhydroxyden zu verhindern. Mit Isoamylalkohol können die Fe^{II}-Komplexe aus der wäßrigen Phase extrahiert werden (der II-Komplex nur in Gegenwart von Perchlorat-Ion). — *Ausführung.* Man versetzt die zu untersuchende Lösung, deren Fe-Gehalt in den Grenzen der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes liegen soll, mit 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und für die I-Reaktion mit 3—5 ml Essigsäure-Acetatpuffer p_H 5,0—6,0 (225 g Na-acetat + 250 g Essigsäure je Liter), für die II-Reaktion mit 2 g Na-Acetat und einigen Tropfen 3 n Natronlauge (p_H 9). Dann fügt man Farbreagenslösung (20 mg je ml Äthanol) bis zum Erreichen des Farbmaximums und noch 2 ml darüber zu, verdünnt auf 50 ml und mißt bei den oben angegebenen Wellenlängen. Für sehr kleine Fe-Gehalte (unter 2 μg/ml) kann die Empfindlichkeit der Methoden durch Extraktion mit Isoamylalkohol gesteigert werden. A. Kurtenacker.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 217—221 (1954). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).